

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, the polyalkylene glycol of the (a) number average molecular weight 400-20,000, The polyalkylene glycol modified epoxy resin reacted and obtained in a bisphenol mold epoxy resin, an active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound (A), (A) The epoxy group content resin (B) of an except, and the hydrazine derivative which has active hydrogen (C), The aqueous epoxy resin dispersion liquid which come to distribute underwater the resin obtained by making active hydrogen content compounds other than (C) (D) react if needed, (b) A silane coupling agent, and the (c) phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid, It has the surface treatment coat layer whose coat thickness which applied the surface treatment constituent (I) to contain and was formed by drying is 0.01 micrometers - 2 micrometers. Furthermore, the coating (III) containing the following component (d), (e), and (f) is applied to the upper layer. The coat thickness formed by carrying out heat hardening has less than 5-micrometer 0.1-micrometer or more resin coat (II). Said resin coat (II) by solid content conversion. The following component (d), It contains at a rate of 3 - 30 mass section. (e) -- and 2 or more sorts of solvent system heat-curing mold resin: from which (d) glass transition temperature differs (f) -- polyethylene resin: 1 which has the melting point of 130 degrees C or less as 100 mass (sections e) solid lubricant - 30 mass (sections f) non-chromium system rust-proofing additive: -- Each of two or more sorts of solvent system heat-curing mold resin with which said glass transition temperature differs (E) Two or more sorts of hydroxyl-group content urethane prepolymers which consist of the following and from which glass transition temperature differs, (g) At least one sort of polyols chosen from the group which consists of polyether polyol, polyester polyol, and polyether polyester polyol, (h) At least one sort in an isocyanate compound, the block poly isocyanate compound as divalent alcohol and a (i) (F) curing agent, and amino resin, since -- the surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature and corrosion resistance to which sum total coat thickness of the coat after desiccation of a surface treatment constituent (I) and a resin coat (II) is further characterized by being 5 micrometers or less.

[Claim 2] The surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature according to claim 1 and the corrosion resistance which are characterized by said epoxy group content resin (B) being the bisphenol A mold epoxy resin of number average molecular weight 1500-10000 and weight per epoxy equivalent 150-5000.

[Claim 3] The surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature according to claim 1 or 2 and the corrosion resistance which are characterized by said aqueous epoxy resin dispersion liquid (a) containing the curing agent which has further a hydroxyl group and the radical which constructs a bridge.

[Claim 4] The surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in claim 1 thru/or any 1 term of 3 to which a surface treatment constituent (I) is characterized by carrying out 0.1-80 mass section content of the 1 - 200 mass section, a phosphoric acid, and/or the hexafluoro metal acid for a silane coupling agent to the solid content 100 mass section of water-dispersion resin to the solid content 100 mass section of water-dispersion resin, and corrosion resistance.

[Claim 5] The surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in claim 1 thru/or any 1 term of 4 to which a surface treatment constituent (I) is further characterized by carrying out 0.1-60 mass section content of the water-soluble phosphate by solid content to the solid content 100 mass section of water-dispersion resin, and corrosion resistance.

[Claim 6] The surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature according to claim 5 and the corrosion resistance which are characterized by containing the water-soluble phosphate whose mole-ratio [of a cation component and P2O5 component] [cation]/[P2O5] is 0.4-1.0 and, whose surface-preparation constituent (I) is one or more sorts as which a cation kind is chosen from Mn, Mg, aluminum, and nickel as water-soluble phosphate.

[Claim 7] The surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in claim 1 thru/or any 1 term of 6 to which a surface treatment constituent (I) is further characterized by carrying out 0.1-50 mass section content of the non-chromium system rust-proofing additive by solid content to the solid content 100 mass section of water-dispersion resin, and corrosion resistance.

[Claim 8] Surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature according to claim 7 and the corrosion resistance which are characterized by containing at least one or more chosen from the following (e1) - (e5) a group as a non-chromium system rust-proofing additive added to a surface treatment constituent (I) and/or a resin coat (II);

(e1) The organic compound containing one sort chosen from silicon oxide (e2) calcium and/or lime compound (e3) poorly soluble phosphoric-acid compound (e4) molybdic-acid compound (e5) triazoles, thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams, or two sorts or more of S atoms.

[Claim 9] The surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in claim 1 thru/or any 1 term of 8 characterized by a surface treatment constituent (I) containing at least one sort of the silane coupling agent which has an amino group as a reactant functional group as a silane coupling agent, and corrosion resistance.

[Claim 10] The surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in claim 1 thru/or any 1 term of 9 characterized by containing at least one sort of the hexafluoro metal acid with which a surface treatment constituent (I) contains one sort or two sorts or more of elements chosen from Ti, Si, and Zr as a hexafluoro metal acid, and corrosion resistance.

[Claim 11] The surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in claim 7 thru/or any 1 term of 10 characterized by for a surface treatment constituent (I) containing a phosphoric acid as a component of (c), containing the first aluminium phosphate as water-soluble phosphate further, and containing a calcium ion exchange silica as a non-chromium system rust-proofing additive, and corrosion resistance.

[Claim 12] The surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature according to claim 8 and the corrosion resistance which are characterized by containing a calcium ion exchange silica as a non-chromium system rust-proofing additive in a resin coat (II).

[Claim 13] Two or more sorts of hydroxyl-group content urethane prepolymers from which the glass transition temperature used by said resin coat (II) differs are the surface treated steel sheets excellent in the press-forming nature according to claim 1 and the corrosion resistance which the solvent system heat-curing mold resin of one sort or two sorts or more of low glass transition temperature whose glass transition temperature after hardening is 50 degrees C or less, and the glass transition temperature after hardening become from the solvent system heat-curing mold resin of 50-degree-C super-*****, one sort, or two sorts or more of high glass transition temperature.

[Claim 14] The surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature according to claim 13 and the corrosion resistance whose combination mass ratio of the solvent system heat-curing mold resin of said low glass transition temperature and the solvent system heat-curing mold resin of said high glass transition temperature is within the limits of 9:1-1:9.

[Claim 15] The polyethylene resin as said solid lubricant is the surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature according to claim 1 and the corrosion resistance which have the melting point of 90-130 degrees C, and have 5000 or less number average molecular weight.

[Claim 16] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel

plate, the polyalkylene glycol of the (a) number average molecular weight 400-20,000, The polyalkylene glycol modified epoxy resin reacted and obtained in a bisphenol mold epoxy resin, an active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound (A), (A) The epoxy group content resin (B) of an except, and the hydrazine derivative which has active hydrogen (C), The aquosity epoxy resin dispersion liquid which come to distribute underwater the resin obtained by making active hydrogen content compounds other than (C) (D) react if needed, (b) A silane coupling agent, and the (c) phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid, The process which contains, applies the surface treatment constituent (I) with which pH was adjusted to 0.5-6, and forms the surface treatment coat whose coat thickness is 0.01-2 micrometers by carrying out stoving by 30 degrees C - 300 degrees C attainment board temperature, without rinsing, By carrying out stoving by 150 degrees C - 270 degrees C attainment board temperature, without applying and rinsing the coating (III) containing the following component (d), (e), and (f) in the upper layer of the surface treatment coat formed of said process The process which forms a coat thickness [or more 0.1 / less than 5 micrometer] resin coat (II) is provided. This resin coat (II) By solid content conversion, the following component (d), It contains at a rate of 3 - 30 mass section. (e) -- and 2 or more sorts of solvent system heat-curing mold resin: from which (d) glass transition temperature differs (f) -- polyethylene resin:1 which has the melting point of 130 degrees C or less as 100 mass (sections e) solid lubricant - 30 mass (sections f) non-chromium system rust-proofing additive: -- Each of two or more sorts of solvent system heat-curing mold resin with which said glass transition temperature differs (E) Two or more sorts of hydroxyl-group content urethane prepolymers which consist of the following and from which glass transition temperature differs, (g) At least one sort of polyols chosen from the group which consists of polyether polyol, polyester polyol, and polyether polyester polyol, (h) -- at least one sort in an isocyanate compound, the block poly isocyanate compound as divalent alcohol and a (i) (F) curing agent, and amino resin -- since -- the manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in the becoming press-forming nature and corrosion resistance.

[Claim 17] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature according to claim 16 and the corrosion resistance which are characterized by epoxy group content resin (B) being the bisphenol A mold epoxy resin of number average molecular weight 1500-10000 and weight per epoxy equivalent 150-5000.

[Claim 18] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature according to claim 16 or 17 and the corrosion resistance which are characterized by aquosity epoxy resin dispersion liquid (a) containing the curing agent which has further a hydroxyl group and the radical which constructs a bridge.

[Claim 19] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in claim 16 thru/or any 1 term of 18 to which a surface treatment constituent (I) is characterized by carrying out 0.1-80 mass section content of the 1 - 200 mass section, a phosphoric acid, and/or the hexafluoro metal acid for a silane coupling agent to the solid content 100 mass section of water-dispersion resin and/or water soluble resin to the solid content 100 mass section of water-dispersion resin, and corrosion resistance.

[Claim 20] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in claim 16 thru/or any 1 term of 19 to which a surface treatment constituent (I) is further characterized by carrying out 0.1-60 mass section content of the water-soluble phosphate by solid content to the solid content 100 mass section of water-dispersion resin, and corrosion resistance.

[Claim 21] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature according to claim 20 and the corrosion resistance which are characterized by containing the water-soluble phosphate whose mole-ratio [of a cation component and P₂O₅ component] · [cation]/[P₂O₅] is 0.4-1.0 and, whose surface-preparation constituent (I) is one sort as which a cation kind is chosen from Mn, Mg, aluminum, and nickel, or two sorts or more as water-soluble phosphate.

[Claim 22] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in claim 16 thru/or any 1 term of 21 to which a surface treatment constituent (I) is further characterized by carrying out 0.1-50 mass section content of the non-chromium system rust-proofing additive by solid content to the solid content 100 mass section of water-dispersion resin, and corrosion

resistance.

[Claim 23] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature according to claim 22 and the corrosion resistance which are characterized by containing one or more rust-proofing additives which are added to a surface treatment constituent (I) and/or a resin coat (II), and which are chosen from the following (e1) - (e5) a group as a non-chromium system rust-proofing additive;

(e1) The organic compound containing one sort chosen from silicon oxide (e2) calcium and/or lime compound (e3) poorly soluble phosphoric-acid compound (e4) molybdic-acid compound (e5) triazoles, thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams, or two sorts or more of S atoms.

[Claim 24] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in claim 16 thru/or any 1 term of 23 characterized by a surface treatment constituent containing at least one sort of the silane coupling agent which has an amino group as a reactant functional group, as a silane coupling agent, and corrosion resistance.

[Claim 25] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in claim 16 thru/or any 1 term of 24 characterized by containing at least one sort of the hexafluoro metal acid with which a surface treatment constituent contains one sort or two sorts or more of elements chosen from Ti, Si, and Zr as a hexafluoro metal acid, and corrosion resistance.

[Claim 26] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in claim 22 thru/or any 1 term of 25 characterized by for a surface treatment constituent containing a phosphoric acid as a component of (c), containing the first aluminium phosphate as water-soluble phosphate further, and containing a calcium ion exchange silica as a non-chromium system rust-proofing additive, and corrosion resistance.

[Claim 27] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature according to claim 23 and the corrosion resistance which are characterized by containing a calcium ion exchange silica as a non-chromium system rust-proofing additive in a resin coat (II).

[Claim 28] Two or more sorts of hydroxyl-group content urethane prepolymers from which the glass transition temperature used in coatings (III) differs are the manufacture approaches of a surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature according to claim 16 and the corrosion resistance which the solvent system heat-curing mold resin of one sort or two sorts or more of low glass transition temperature whose glass transition temperature after hardening is 50 degrees C or less, and the glass transition temperature after hardening become from the solvent system heat-curing mold resin of 50-degree-C super-*****, one sort, or two sorts or more of high glass transition temperature.

[Claim 29] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature according to claim 28 and the corrosion resistance whose combination mass ratio of the solvent system heat-curing mold resin of said low glass transition temperature and the solvent system heat-curing mold resin of said high glass transition temperature is within the limits of 9:1-1:9.

[Claim 30] The polyethylene resin as said solid lubricant is the manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature according to claim 16 and the corrosion resistance which have the melting point of 90-130 degrees C, and have 5000 or less number average molecular weight.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is the optimal surface treated steel sheet for an automobile, household electric appliances, and a building-materials application, even if it does not apply a lubricating oil etc. on the front face further into the time of manufacture, and a product especially, excluding heavy metal, such as chromium, at all, has the outstanding press-forming nature, and relates to corrosion resistance good environmental ecad surface treated steel sheet and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, the steel plate with which chromate treatment with the processing liquid which used a chromic acid, dichromic acid, or its salts as the major component was performed is broadly used for the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate at the steel plate for home electronics, the steel plate for building materials, and the steel plate for automobiles in order to raise corrosion resistance (white-rust-proof, rust-proof nature). This chromate treatment is the economical art which can be performed comparatively easily [excel in corrosion resistance and].

[0003] Neither an environment nor the body is substantially polluted by hexavalent chromium from chromium elution out of a chromate film being mostly made to zero according to the sealing operation by this hexavalent chromium being processed with a closed system in down stream processing, although the hexavalent chromium whose chromate treatment is the public nuisance regulation matter is used, and it being returned thoroughly, being collected, and not being emitted to a nature, and the organic coat. However, the motion which is going to reduce the activities of heavy metal including hexavalent chromium independently from the latest global environment problems is increasing. Moreover, when the shredder dust of an abolition product is abandoned, in order to make it not pollute an environment, or it does not include heavy metal as much as possible in a product, the motion which is going to reduce this has also started.

[0004] Since it is such, in order to prevent generating of the white rust of a zinc system plating steel plate, many processing techniques by chromate treatment and so-called chromium free techniques are proposed. For example, there is a method of making a thin film generate by approaches, such as immersion, spreading, and electrolysis processing, using an inorganic compound, an organic compound, organic polymeric materials, or the solution that combined these. It is the approach (for example, JP,7-216268,A, the patent No. 2968959 official report) of specifically forming a coat in the processing liquid which blended multiple-valued phenolic acid and silane coupling agents, such as (1) tannic acid, by immersion or spreading.

(2) How to form a coat from the processing liquid which blended multiple-valued phenolic acid or phosphoric-acid compounds, such as a tannic acid, with organic resin (for example, JP,8-325760,A, JP,2000-34578,A and a 2000-199076 official report, a 2000-248380 official report)

(3) How to apply the coat which blended the silane coupling agent with organic resin (for example, JP,11-106945,A, JP,2000-319787,A, a 2000-248384 official report, a 2000-178761 official report, a

2000-199076 official report, a 2001-11656 official report, a 2000-281946 official report, a 2000-14443 official report)

**** is known.

[0005] On the other hand, draw forming is performed when various press forming is performed when using surface treated steel sheets, such as a zinc system plating steel plate, as components, such as an automobile, household electric appliances, and OA equipment, and using it as ingredients, such as a cover and a cartridge-type tank. In order to raise the press-forming nature of a zinc system plating steel plate, applying a lubricating oil and slushing oil on the front face generally is performed. However, spreading of a lubricating oil etc. makes a production process complicated, and worsens work environment. When it does not come to accept it, but press forming of the lubricating oil etc. is applied and carried out and a process condition is severe, it not only reduces an appearance, but galling may arise in the zinc system plating steel plate fabricated, and corrosion resistance may deteriorate. the melanism which exfoliation and the exfoliation part of a coat will discolor black if press forming is performed without the chromate treatment galvanized steel sheet with which the chromate film or the chromate film, and the resin coat were similarly formed in the zinc system plating steel plate front face applying or applying a lubricating oil -- the phenomenon occurred and there was a problem said it not only spoils the appearance of a shaping part remarkably, but that corrosion resistance deteriorates. Furthermore, in the case of a chromium free-lancer's chemical conversion steel plate, corrosion resistance will become still lower. Even if it solves the above problems and does not apply a lubricating oil etc. on the front face Have the outstanding press-forming nature and as a corrosion resistance good zinc system plating steel plate For example, the coat which consists of the solvent system heat-curing mold resin using two kinds of urethane prepolymers from which a glass transition point differs as indicated by the (4) patent No. 2943472 official report, specific polyethylene system resin, and a rust preventive pigment What was formed in the zinc system plating steel plate front face in which the chromate film was formed is mentioned.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] There are some which were processed as the approach of the above (1) in multiple-valued phenolic acid, and a silane coupling agent and the water solution which blended the metal ion further. JP,7-216268,A is mentioned to one of such the examples. However, in this art, although adhesion is good, it has the fault that sufficient corrosion resistance is not acquired. The processing liquid which there is the approach of the above (2) which combined a tannic acid and organic resin for the improvement of corrosion resistance, for example, blended multiple-valued phenolic acid, organic resin, and a metal ion in JP,8-325760,A is indicated. Moreover, in JP,2000-34578,A, the approach of drying is in the processing liquid which added organic resin and a phosphoric-acid compound after immersion or spreading. However, although the protective film formed with this multiple-valued phenolic acid metallurgy group ion and a phosphoric-acid compound has contributed to the corrosion resistance improvement, corrosion resistance like chromate treatment as corrosion resistance cannot be acquired.

[0007] Although it is organic resin, a silane coupling agent, and a coat by the thiocarbonyl compound, the phosphoric-acid compound, and the vanadium compound further in JP,2000-319787,A of the above (3), and a 2000-248384 official report, the corrosion resistance of polyurethane and acrylic olefine resin is not enough as organic resin. Moreover, the corrosion resistance which was excellent in JP,2000-19907,A 6 even if it used such organic resin in the acid modified epoxy resin and the 2000-178761 official report, although it was the coat which blended the silane coupling agent and the phosphoric-acid compound with a hydroxyl group, a carboxyl group, a glycidyl group, and the resin that contains a phosphoric-acid radical content monomer as a copolymerization component is not acquired. Furthermore, sufficient corrosion resistance is not acquired in the coat which blended etching agents, such as a polyvinyl phenol derivative of JP,11-106945,A, and a silane coupling agent, a phosphoric acid. Although the hydrazine derivative which has active hydrogen is covered with JP,2001-11656,A as an organic resin coat, since it is a bilayer coat, a production process becomes complicated, and this is not desirable from a viewpoint of cost. Although it is the coat which blended the etching agent with organic

resin in JP,2000-281946,A, and blended the silane coupling agent with organic resin in JP,2000-14443,A, there is no concrete publication and corrosion resistance is also inadequate.

[0008] On the other hand, in the (4) patent No. 2943472 official report, since it has a chromate film on the surface of zinc system plating, the object of not making chromium contain must have been attained. Moreover, although press-forming nature is good when a chromate film is omitted, in order to consider as a chromium free-lancer, there is a problem referred to as becoming that in which corrosion resistance is remarkably inferior. Also in combination with the technique for which the still more above chromate films are substituted, the case of a chromate film and the corrosion resistance for which ** etc. may be sufficient are not acquired, but have the problem from which corrosion resistance degradation becomes remarkable in the part which the coat damaged especially by press forming. This invention is made in view of this situation, and is safe for a processing list in an activity process, and is to offer the surface treated steel sheet excellent in press-forming nature and corrosion resistance.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention persons performed the following examination about the principle of the corrosion control for controlling the corrosion of a plating steel plate, in order to solve the above-mentioned technical problem. The corrosion of the galvanized steel sheet in which the surface treatment coat was formed progresses in process of the following.

[0010] (1) Corrosion factors (oxygen, water, chloride ion, etc.) permeate into a surface treatment coat, and these are spread in plating / surface treatment coat interface.

[0011] (2) In plating / surface treatment coat interface, zinc dissolves by the following oxidation reduction reactions.

[0012]

cathode reaction: $2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ anode reaction: $2Zn \rightarrow 2Zn^{2+} + 4e^-$, therefore corrosion-resistant improvement in a galvanized steel sheet It is indispensable to control progress of the reaction of both the above (1) and (2), and, for that purpose, it is (i). High barrier layer used as the diffusion barrier of a corrosion factor (ii) It is most effective to consider as the coat configuration which has a reaction layer with the plating metal which inactivated the plating coat surface.

[0013] This invention is not the bilayer coat which formed such a coat configuration by coating a high barrier stratification component and a reaction stratification component according to an individual like the conventional technique. On forming as a lower layer, and a concrete target, the coat realized in the monolayer coat formed by one coating It found out that the remarkable corrosion-resistant improvement effectiveness after shaping was acquired according to both synergistic effect by constituting the barrier layer of the above (i) in the coat upper part of a lower layer coat, making the coat lower part constitute the reaction layer of the above (ii), respectively, and forming the coat which excels [upper layer / the] in lubricity further. Such a monolayer coat formed as a lower layer is defined as a false bilayer coat.

[0014] First, the lower layer was examined. As a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly, the above false bilayer coats are the resultants of EPOKI ***** resin and active hydrogen *****. To and the water-dispersion resin which is the hydrazine derivative with which the one section or all of an active hydrogen content compound has active hydrogen It turned out that the surface treatment constituent (I) which blended the specific acid component (a phosphoric acid and/or hexafluoro metal acid) with the silane coupling agent is applied to the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and it is obtained by drying.

[0015] It is known that a silane coupling agent has the operation which raises the adhesion of an inorganic compound and an organic compound until now, and it is possible to raise the adhesion of a plating metal and water-dispersion resin. To the known operation effectiveness of such a silane coupling agent, the acid component contained in a surface treatment constituent (I) activate a plating coat front face, and the description of this invention be that a silane coupling agent carry out a chemical bond to both this activated plating metal and coat formation resin, and be that it found out that the extremely excellent adhesion of a plating metal and coat formation resin be acquired. that is, by carrying out compound addition of a silane coupling agent and the specific acid component, compared with the case where independent addition of the silane coupling agent is carried out, the adhesion of a plating metal

and coat formation resin can be boiled markedly, and can be raised into a surface treatment constituent (I). And progress of the corrosion of a plating metal was controlled and by raising the adhesion of a plating metal and coat formation resin in this way showed that the especially excellent corrosion resistance was acquired.

[0016] Since the silane coupling agent first hydrolyzed in the water solution has the silanol group (Si-OH) as this reason, The hydrogen bond-absorption of the silane coupling agent to the plating surface of metal activated by the acid component is promoted. A silane coupling agent condenses to a plating surface of metal, after that, by drying, a dehydration condensation reaction occurs, it becomes a firm chemical bond, and it is thought that this forms the reaction layer (namely, reaction layer with the plating metal which inactivates a plating coat surface) of the above (ii) of the coat lower part. Moreover, as a result, in the coat upper part, water-dispersion resin and/or water soluble resin will condense, and to form the barrier layer (namely, advanced barrier layer used as the diffusion barrier of a corrosion factor) of the above (i), after this drying is considered.

[0017] Although it is not necessarily clear about the corrosion prevention device of such a false bilayer coat When the barrier layer of the above (i) gives a hydrazine derivative to epoxy group content resin, a precise organic macromolecule coat is formed and transparency of corrosion factors (oxygen, water, chloride ion, etc.) is controlled, Moreover, the free hydrazine derivative in a coat carries out the trap of the plating metal ion eluted by corrosion reaction, and it is possible to form a stable insoluble chelate compound layer. Moreover, a silane coupling agent is considered that the further precise surface treatment coat is formed by combining also with coat formation resin while it combines with the plating metal side activated by the acid component firmly and it controls the dissolution of a plating metal.

[0018] Moreover, by blending water-soluble phosphate and a non-chromium system rust-proofing additive into this surface treatment constituent (I) showed that the further excellent corrosion resistance was acquired. It is possible that a phosphoric-acid component catches the eluted plating metal ion, and this forms a precipitate product with a plating metal ion like [water-soluble phosphate.] the above while the refractory sex skin film demonstrates the barrier property to a corrosion factor. Moreover, in order that a non-chromium system rust-proofing additive may form the protective film in the origin of corrosion, the further excellent anti-corrosiveness engine performance is obtained. Actually, the anti-corrosiveness which was dramatically excellent with such complex effectiveness is obtained.

[0019] Two or more sorts of hydroxyl-group content urethane prepolymers from which the glass transition point of a specific component differs in the upper layer of the surface treatment coat layer which was furthermore formed in the zinc system plating steel plate front face, and which was mentioned above, The compound heat structure-of-cross-linkage object which consists of at least one sort of the poly isocyanate compound and amino resin is used as the base. solid lubricant -- and it turned out that the corrosion resistance in which a non-chromium system rust preventive pigment is excellent in press-forming nature, and may rival a chromate film by forming a resin coat layer by applying and carrying out heat hardening of the coating blended at a predetermined rate can be acquired.

[0020] This invention was made based on such knowledge, and the description is as follows.

[0021] [1] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate (a) The polyalkylene glycol of number average molecular weight 400-20,000, The polyalkylene glycol modified epoxy resin reacted and obtained in a bisphenol mold epoxy resin, an active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound (A), (A) The epoxy group content resin (B) of an except, and the hydrazine derivative which has active hydrogen (C), The aqueous epoxy resin dispersion liquid which come to distribute underwater the resin obtained by making active hydrogen content compounds other than (C) (D) react if needed, (b) A silane coupling agent, and the (c) phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid, It has the surface treatment coat layer whose coat thickness which applied the surface treatment constituent (I) to contain and was formed by drying is 0.01 micrometers - 2 micrometers. Furthermore, the coating (III) containing the following component (d), (e), and (f) is applied to the upper layer. The coat thickness formed by carrying out heat hardening has less than 5-micrometer 0.1-micrometer or more resin coat (II). Said resin coat (II) by solid content conversion The following component (d), It contains at a rate of 3 - 30 mass section. (e) -- and 2 or more sorts of solvent

system heat-curing mold resin: from which (d) glass transition temperature differs (f) -- polyethylene resin: 1 which has the melting point of 130 degrees C or less as 100 mass (sections e) solid lubricant - 30 mass (sections f) non-chromium system rust-proofing additive: -- Each of two or more sorts of solvent system heat-curing mold resin with which said glass transition temperature differs (E) Two or more sorts of hydroxyl-group content urethane prepolymers which consist of the following and from which glass transition temperature differs, (g) At least one sort of polyols chosen from the group which consists of polyether polyol, polyester polyol, and polyether polyester polyol, (h) At least one sort in an isocyanate compound, the block poly isocyanate compound as divalent alcohol and a (i) (F) curing agent, and amino resin, since -- the surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature and corrosion resistance to which sum total coat thickness of the coat after desiccation of a surface treatment constituent (I) and a resin coat (II) is further characterized by being 5 micrometers or less.

[0022] [2] The surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in [1], and corrosion resistance characterized by said epoxy group content resin (B) being the bisphenol A mold epoxy resin of number average molecular weight 1500-10000 and weight per epoxy equivalent 150-5000.

[0023] [3] The surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in [1] or [2], and corrosion resistance characterized by said aqueous epoxy resin dispersion liquid (a) containing the curing agent which has further a hydroxyl group and the radical which constructs a bridge.

[0024] [4] The surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in any 1 term of [1] thru/or [3] to which a surface treatment constituent (I) is characterized by carrying out 0.1-80 mass section content of the 1 - 200 mass section, a phosphoric acid, and/or the hexafluoro metal acid for a silane coupling agent to the solid content 100 mass section of water-dispersion resin to the solid content 100 mass section of water-dispersion resin, and corrosion resistance.

[0025] [5] The surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in the claim [1] thru/or any 1 term of [4] to which a surface treatment constituent (I) is further characterized by carrying out 0.1-60 mass section content of the water-soluble phosphate by solid content to the solid content 100 mass section of water-dispersion resin, and corrosion resistance.

[0026] [6] The surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in [5], and corrosion resistance characterized by containing the water-soluble phosphate whose mole-ratio [of a cation component and P2O5 component] [cation]/[P2O5] is 0.4-1.0 and, whose surface-preparation constituent (I) is one or more sorts as which a cation kind is chosen from Mn, Mg, aluminum, and nickel as water-soluble phosphate.

[0027] [7] The surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in any 1 term of [1] thru/or [6] to which a surface treatment constituent (I) is further characterized by carrying out 0.1-50 mass section content of the non-chromium system rust-proofing additive by solid content to the solid content 100 mass section of water-dispersion resin, and corrosion resistance.

[0028] [8] Surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in [7], and corrosion resistance characterized by containing at least one or more chosen from the following (e1) - (e5) a group as a non-chromium system rust-proofing additive added to a surface treatment constituent (I) and/or a resin coat (II);

(e1) The organic compound containing one sort: chosen from silicon oxide (e2) calcium and/or lime compound (e3) poorly soluble phosphoric-acid compound (e4) molybdic-acid compound (e5) triazoles, thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams, or two sorts or more of S atoms.

[0029] [9] The surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in any 1 term of [1] thru/or [8] characterized by a surface treatment constituent (I) containing at least one sort of the silane coupling agent which has an amino group as a reactant functional group as a silane coupling agent, and corrosion resistance.

[0030] [10] The surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in any 1 term of [1] thru/or [9] characterized by containing at least one sort of the hexafluoro metal acid with which a surface treatment constituent (I) contains one sort or two sorts or more of elements chosen from Ti, Si, and Zr as a hexafluoro metal acid, and corrosion resistance.

[0031] [11] The surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in any 1 term of [7]

thru/or [10] characterized by for a surface treatment constituent (I) containing a phosphoric acid as a component of (c), containing the first aluminium phosphate as water-soluble phosphate further, and containing a calcium ion exchange silica as a non-chromium system rust-proofing additive; and corrosion resistance.

[0032] [12] The surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in [8], and corrosion resistance characterized by containing a calcium ion exchange silica as a non-chromium system rust-proofing additive in a resin coat (II).

[0033] [13] Two or more sorts of hydroxyl-group content urethane prepolymers from which the glass transition temperature used by said resin coat (II) differs are the surface treated steel sheets excellent in the press-forming nature given in [1] and corrosion resistance which the solvent system heat-curing mold resin of one sort or two sorts or more of low glass transition temperature whose glass transition temperature after hardening is 50 degrees C or less, and the glass transition temperature after hardening become from the solvent system heat-curing mold resin of 50-degree-C super-*****, one sort, or two sorts or more of high glass transition temperature.

[0034] [14] said -- low -- glass transition temperature -- a solvent -- a system -- heat curing -- a mold -- resin -- said -- high -- glass transition temperature -- a solvent -- a system -- heat curing -- a mold -- resin -- combination -- a mass ratio -- 9:1 - 1:9 -- within the limits -- it is -- [13] -- a publication -- press forming -- a sex -- and -- corrosion resistance -- having excelled -- a surface treated steel sheet .

[0035] [15] The polyethylene resin as said solid lubricant is the surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature given in [1] and corrosion resistance which have the melting point of 90-130 degrees C, and have 5000 or less number average molecular weight.

[0036] [16] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate (a) The polyalkylene glycol of number average molecular weight 400-20,000, The polyalkylene glycol modified epoxy resin reacted and obtained in a bisphenol mold epoxy resin, an active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound (A), (A) The epoxy group content resin (B) of an except, and the hydrazine derivative which has active hydrogen (C), The aqueous epoxy resin dispersion liquid which come to distribute underwater the resin obtained by making active hydrogen content compounds other than (C) (D) react if needed, (b) A silane coupling agent, and the (c) phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid, The process which contains, applies the surface treatment constituent (I) with which pH was adjusted to 0.5-6, and forms the surface treatment coat whose coat thickness is 0.01-2 micrometers by carrying out stoving by 30 degrees C - 300 degrees C attainment board temperature, without rinsing, By carrying out stoving by 150 degrees C - 270 degrees C attainment board temperature, without applying and rinsing the coating (III) containing the following component (d), (e), and (f) in the upper layer of the surface treatment coat formed of said process The process which forms a coat thickness [or more 0.1 / less than 5 micrometer] resin coat (II) is provided. This resin coat (II) By solid content conversion, the following component (d), It contains at a rate of 3 - 30 mass section. (e) -- and 2 or more sorts of solvent system heat-curing mold resin: from which (d) glass transition temperature differs (f) -- polyethylene resin:1 which has the melting point of 130 degrees C or less as 100 mass (sections e) solid lubricant - 30 mass (sections f) non-chromium system rust-proofing additive: -- Each of two or more sorts of solvent system heat-curing mold resin with which said glass transition temperature differs (E) Two or more sorts of hydroxyl-group content urethane prepolymers which consist of the following and from which glass transition temperature differs, (g) At least one sort of polyols chosen from the group which consists of polyether polyol, polyester polyol, and polyether polyester polyol, (h) -- at least one sort in an isocyanate compound, the block poly isocyanate compound as divalent alcohol and a (i) (F) curing agent, and amino resin -- since -- the manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in the becoming press-forming nature and corrosion resistance.

[0037] [17] The manufacture approach of the surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in [16], and corrosion resistance characterized by epoxy group content resin (B) being the bisphenol A mold epoxy resin of number average molecular weight 1500-10000 and weight per epoxy equivalent 150-5000.

[0038] [18] The manufacture approach of the surface treated steel sheet excellent in press-forming

nature given in [16] or [17], and corrosion resistance characterized by aqueous epoxy resin dispersion liquid (a) containing the curing agent which has further a hydroxyl group and the radical which constructs a bridge.

[0039] [19] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in any 1 term of [16] thru/or [18] to which a surface treatment constituent (I) is characterized by carrying out 0.1-80 mass section content of the 1 - 200 mass section, a phosphoric acid, and/or the hexafluoro metal acid for a silane coupling agent to the solid content 100 mass section of water-dispersion resin and/or water soluble resin to the solid content 100 mass section of water-dispersion resin, and corrosion resistance.

[0040] [20] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in the claim [16] thru/or any 1 term of [19] to which a surface treatment constituent (I) is further characterized by carrying out 0.1-60 mass section content of the water-soluble phosphate by solid content to the solid content 100 mass section of water-dispersion resin, and corrosion resistance.

[0041] [21] The manufacture approach of the surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in [20], and corrosion resistance characterized by containing the water-soluble phosphate whose mole-ratio [of a cation component and P2O5 component] [cation]/[P2O5] is 0.4-1.0 and, whose surface-preparation constituent (I) is one sort as which a cation kind is chosen from Mn, Mg, aluminum, and nickel, or two sorts or more as water-soluble phosphate.

[0042] [22] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in any 1 term of [16] thru/or [21] to which a surface treatment constituent (I) is further characterized by carrying out 0.1-50 mass section content of the non-chromium system rust-proofing additive by solid content to the solid content 100 mass section of water-dispersion resin, and corrosion resistance.

[0043] [23] The manufacture approach of the surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in [22], and corrosion resistance characterized by containing one or more rust-proofing additives which are added to a surface treatment constituent (I) and/or a resin coat (II), and which are chosen from the following (e1) - (e5) a group as a non-chromium system rust-proofing additive;

(e1) The organic compound containing one sort chosen from silicon oxide (e2) calcium and/or lime compound (e3) poorly soluble phosphoric-acid compound (e4) molybdic-acid compound (e5) triazoles, thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams, or two sorts or more of S atoms.

[0044] [24] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in any 1 term of [16] thru/or [23] characterized by a surface treatment constituent containing at least one sort of the silane coupling agent which has an amino group as a reactant functional group as a silane coupling agent, and corrosion resistance.

[0045] [25] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in any 1 term of [16] thru/or [24] characterized by containing at least one sort of the hexafluoro metal acid with which a surface treatment constituent contains one sort or two sorts or more of elements chosen from Ti, Si, and Zr as a hexafluoro metal acid, and corrosion resistance.

[0046] [26] The manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in any 1 term of [22] thru/or [25] characterized by for a surface treatment constituent containing a phosphoric acid as a component of (c), containing the first aluminium phosphate as water-soluble phosphate further, and containing a calcium ion exchange silica as a non-chromium system rust-proofing additive, and corrosion resistance.

[0047] [27] The manufacture approach of the surface treated steel sheet excellent in press-forming nature given in [23], and corrosion resistance characterized by containing a calcium ion exchange silica as a non-chromium system rust-proofing additive in a resin coat (II).

[0048] [28] a coating (III) -- using -- glass transition temperature -- differing -- two -- a sort -- more than -- a hydroxyl group -- content -- urethane -- a prepolymer -- hardening -- the back -- glass transition temperature -- 50 -- degree C -- less than -- it is -- one -- a sort -- or -- two -- a sort -- more than -- low -- glass transition temperature -- a solvent -- a system -- heat curing -- a mold -- resin -- and -- hardening -- the back -- glass transition temperature -- 50 -- degree C -- super- -- ***** -- one -- a sort -- or -- two --

a sort -- more than -- high -- glass transition temperature -- a solvent -- a system -- heat curing -- a mold -- resin -- from -- becoming -- [-- 16 --] -- a publication -- press forming -- a sex -- and -- corrosion resistance -- having excelled -- a surface treated steel sheet -- manufacture -- an approach .

[0049] [29] said -- low -- glass transition temperature -- a solvent -- a system -- heat curing -- a mold -- resin -- said -- high -- glass transition temperature -- a solvent -- a system -- heat curing -- a mold -- resin -- combination -- a mass ratio -- 9:1 - 1:9 -- within the limits -- it is -- [-- 28 --] -- a publication -- press forming -- a sex -- and -- corrosion resistance -- having excelled -- a surface treated steel sheet -- manufacture -- an approach .

[0050] [30] The polyethylene resin as said solid lubricant is the manufacture approach of a surface treated steel sheet excellent in the press-forming nature given in [16] and corrosion resistance which have the melting point of 90-130 degrees C, and have 5000 or less number average molecular weight.

[0051]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the detail and its reason for definition of this invention are explained.

[0052] As a zinc system plating steel plate used as the base of the surface treated steel sheet of this invention A galvanized steel sheet, a Zn-nickel plating steel plate, a Zn-Fe plating steel plate (electroplating) Alloying hot dip zincing, a Zn-Cr plating steel plate, a Zn-Mn plating steel plate, A Zn-Co plating steel plate, a Zn-Co-Cr alloy-plating steel plate, a Zn-Cr-nickel plating steel plate, a Zn-Cr-Fe plating steel plate and a Zn-aluminum plating steel plate (for example, a Zn-5%aluminum alloy-plating steel plate --) A Zn-55%aluminum alloy-plating steel plate, the zinc system composite-coatings steel plate (for example, Zn-SiO₂ distribution plating steel plate) which distributed the metallic oxide, the polymer, etc. to these plating can be used further. Moreover, the double layer plating steel plate which galvanized congener or a thing of a different kind more than two-layer among the above plating can be used. Moreover, as an aluminum system plating steel plate used as the base of the surface treated steel sheet of this invention, an aluminum plating steel plate and an aluminum-Si plating steel plate can be used. Moreover, as a plating steel plate, nickel etc. may galvanize half-closed-eyes attachment beforehand to a steel plate side, and the various above plating may be performed on it.

[0053] As the approach of plating, any approach among an electrolytic decomposition process (electrolysis in a water solution, electrolysis in a non-aqueous solvent), scorification, and gaseous-phase methods which can be enforced is employable. Furthermore, surface control processing by the alkali or aqueous acids which deposits the 1-2000 ppm trace element of nickel, Co, and Fe in a plating coat and which it is sufficient for or contains nickel, Co, and Fe on the surface of plating is performed to the object which prevents black discoloration of plating, and you may make it deposit these elements.

[0054] Next, the surface treatment coat formed in the front face of the above-mentioned zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate and the surface treatment constituent for this coat formation (I) are explained.

[0055] The surface treatment coat formed in the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate as a lower layer in the surface treated steel sheet of this invention (a) The polyalkylene glycol of number average molecular weight 400-20,000, The polyalkylene glycol modified epoxy resin reacted and obtained in a bisphenol mold epoxy resin, an active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound (A), (A) The epoxy group content resin (B) of an except, and the hydrazine derivative which has active hydrogen (C), The aquosity epoxy resin dispersion liquid which come to distribute underwater the resin obtained by making active hydrogen content compounds other than (C) (D) react if needed, (b) It is the surface treatment coat which applied the surface treatment constituent (I) containing a silane coupling agent, and the (c) phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid, and was formed by drying.

[0056] First, the aquosity epoxy resin dispersion liquid which are the (a) component of this invention are explained.

[0057] Aquosity epoxy resin dispersion liquid (a) come to distribute underwater the resin (only henceforth "water-dispersion resin") which active hydrogen content compounds other than (C) (D) are made to react if needed [of having a polyalkylene glycol modified epoxy resin (A), epoxy group content

resin other than (A) (B), and active hydrogen / the hydrazine derivative (C) and if needed], and is obtained.

[0058] Furthermore, the above-mentioned polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) can make the polyalkylene glycol, the bis-FENOSU mold epoxy resin, active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound of number average molecular weight 400-20,000 able to react, and can be obtained.

[0059] As the above-mentioned polyalkylene glycol, there are a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a polybutylene glycol, etc., and a polyethylene glycol is used suitably especially, for example. 400-20,000 from points, such as water-dispersion [of the resin with which the number average molecular weight of a polyalkylene glycol is obtained], and keeping, -- within the limits of 500-10,000 is preferably suitable.

[0060] Moreover, the above-mentioned bisphenol mold epoxy resin is a bisphenol system compound which has at least one epoxy group in 1 molecule, and the paint film the diglycidyl ether of the bisphenol especially obtained by the condensation reaction of a bisphenol system compound and epihalohydrin, for example, epichlorohydrin, excelled [paint film] in flexibility and anti-corrosiveness is easy to obtain and is suitable for it.

[0061] As an example of representation of the bisphenol system compound which can be used for preparation of an epoxy resin A screw (4-hydroxyphenyl) -2, 2-propane, a screw (4-hydroxyphenyl) -1, 1-ethane, Bis(4-hydroxyphenyl)-methane, 4, and 4'-dihydroxy diphenyl ether, 4 and 4'-dihydroxy diphenylsulfone, a screw (4-hydroxyphenyl) -1, 1-isobutane, a screw (4-hydroxy-3-t-butylphenyl) -2, 2-propane, etc. are mentioned. The bisphenol A mold epoxy resin is suitable among the epoxy resins formed using this bisphenol system compound at especially the point that the paint film excellent in flexibility, anti-corrosiveness, etc. can be obtained.

[0062] Moreover, from points, such as manufacture stability at the time of polyalkylene glycol modified epoxy resin manufacture, generally, as for especially an epoxy resin, it is desirable about 310 - abbreviation 10,000, and to have the number average molecular weight of about 320 - about 2,000 within the limits, and it is desirable about 155 - abbreviation 5,000, and that especially weight per epoxy equivalent is in about 160 - about 1,000 within the limits.

[0063] Furthermore, the above-mentioned active hydrogen content compound is used for blocking of the isocyanate radical in the above-mentioned polyalkylene glycol modified epoxy resin (A). As the typical object, for example Monohydric alcohol; acetic acids, such as a methanol, ethanol, and the diethylene-glycol monobutyl ether, Univalent thiols, such as ethyl mercaptan, are mentioned. Univalent carboxylic acids, such as propione powder; as the other blocking agent (active hydrogen content compound) Secondary amine, such as diethylamine; the 1st class amino group of the amine compound containing the one 2nd class amino groups, such as diethylenetriamine and monoethanolamine, or hydroxyl, and the one or more 1st class amino groups By carrying out a pyrogenetic reaction to a ketone, an aldehyde, or a carboxylic acid at the temperature of 100-230 degrees C, aldimine, An oxime like the compound; methylethyl ketoxime which denaturalized to ketimine, oxazoline, or imidazoline; phenols; such as a phenol and nonyl phenol, etc. are mentioned. As for especially these compounds, generally, it is desirable 30-2,000, and to have the number average molecular weight of 30-200 within the limits.

[0064] That by which the above-mentioned poly isocyanate compound is two pieces or a compound which it has three pieces, and two or more isocyanate radicals are generally preferably used for manufacture of polyurethane resin into 1 molecule can use it similarly. As such a poly isocyanate compound, the poly isocyanate compounds, such as an aliphatic series system, an alicyclic system, and an aromatic series system, are included, and the following can be illustrated typically.

[0065] Alicyclic system poly isocyanate compounds, such as aliphatic series system poly isocyanate compound; isophorone diisocyanate (IPDI), such as hexamethylene di-isocyanate (HMDI), a biuret compound of HMDI, and an isocyanurate compound of HMDI, an IPDI biuret compound, an isocyanurate compound of IPDI, hydrogenation xylylene diisocyanate, hydrogenation 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate; aromatic series system poly isocyanate compounds, such as tolylene diisocyanate and xylylene diisocyanate.

[0066] It is appropriate for the blending ratio of each component at the time of polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) manufacture to consider as within the limits of the following generally.

[0067] Equivalent ratio of the hydroxyl group of a polyalkylene glycol, and the isocyanate radical of the poly isocyanate compound: $1/1.2 - 1/10$, desirable -- $1/1.5 - 1/5$ -- further -- desirable -- $1/1.5 - 1/3$, and equivalent ratio: $1/2 - 1/100$ of ***** of an active hydrogen content compound, and the isocyanate radical of the poly isocyanate compound -- desirable -- $1/3 - 1/50$ -- further -- desirable -- $1/3 - 1/20$ Equivalent ratio of the total quantity of the hydroxyl group of a polyalkylene glycol, an epoxy resin, and an active-hydrogen content compound, and the isocyanate radical of the poly isocyanate compound: It is [$1/1.5$ or less] preferably appropriate $1/0.1 - 1/1.5$, and to be referred to as $1/0.1 - 1/1.1$ still more preferably.

[0068] The reaction of the above-mentioned polyalkylene glycol, a bisphenol mold epoxy resin, an active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound can usually be performed by the well-known approach.

[0069] By making active hydrogen content compounds other than (C) (D) react if needed [of having the polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) obtained above, epoxy group content resin other than (A) (B), and active hydrogen / the hydrazine derivative (C) and if needed], it can distribute underwater easily and an adhesive good epoxy resin with a raw material can be obtained.

[0070] (A) The aromatic series epoxy resin which polyphenol, such as bisphenol A, Bisphenol F, and a novolak mold phenol, and epihalohydrin, such as epichlorohydrin, are made to react as epoxy group content resin (B) of an except, and it comes [epoxy resin] to introduce a glycidyl group, or makes polyphenol this glycidyl group installation resultant react further, and makes molecular weight come to increase; these are one sort, or an aliphatic series epoxy resin, cycloaliphatic epoxy resin, etc. can be mentioned further, and two or more sorts can use them, mixing. When it needs film-forming [in low temperature], it is suitable for especially these epoxy resins that number average molecular weight is 1,500 or more.

[0071] Moreover, epoxy acrylate resin which denaturalized of the polymerization nature partial saturation monomer component containing an epoxy ester resin; acrylic acid or a methacrylic acid etc. to which could mention the resin which made various modifiers react to the epoxy group or hydroxyl group in the above-mentioned epoxy group content resin as epoxy group content resin other than (A) (B), for example, the drying-oil fatty acid was made to react; the urethane modified epoxy resin to which the isocyanate compound was made to react can be mentioned.

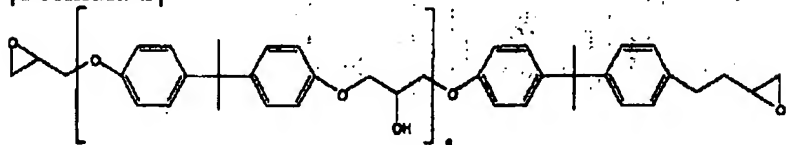
[0072] The polymerization nature partial saturation monomer component which makes indispensable the partial saturation monomer, acrylic ester, or methacrylic ester which has an epoxy group as epoxy group content resin other than (A) (B) Furthermore, a solution polymerization method, The epoxy group content monomer compounded by the emulsion polymerization method or the suspension-polymerization method and the copolymerized acrylic copolymer resin can be mentioned. As the above-mentioned polymerization nature partial saturation monomer component, for example Methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, n-, iso- or tert-butyl (meta) acrylate, hexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, DESHIRU (meta) acrylate, Alkyl ester of C1-C24 of acrylic acids, such as lauryl (meta) acrylate, or a methacrylic acid; An acrylic acid, A methacrylic acid, styrene, vinyltoluene, acrylamide, acrylonitrile, C1-4 alkyl-ether ghost [of N-methylol(metha)acrylamide and N-methylol(metha)acrylamide], N, and N-diethylamino ethyl methacrylate etc. can be mentioned. If glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, 3, 4 epoxycyclohexyl-1-methyl (meta) bitter taste relay, etc. have an epoxy group and a polymerization nature partial saturation radical as a partial saturation monomer which has an epoxy group, it will not be restricted especially. Moreover, this acrylic copolymer resin can also be used as the resin denatured by polyester resin, the epoxy resin, phenol resin, etc.

[0073] As epoxy group content resin (B) other than the above (A), especially a desirable thing is resin represented by the following formula which is the resultant of bisphenol A and EPIPAROHI drine compounds, and especially since it excels in corrosion resistance, it is suitable. The bisphenol A mold epoxy resin is number average molecular weight 1500-10000, weight per epoxy equivalent 150, or 5000

preferably. If number average molecular weight exceeds 10000, water-dispersion will fall, and it becomes difficult to obtain a stable emulsion.

[0074]

[Formula 1]



[0075] the inside of the above-mentioned structure expression, and q -- the integer of 0-50 -- it is -- desirable -- 1-40 -- it is the integer of 2-20 especially preferably. Such a bisphenol A mold epoxy resin can be obtained according to the manufacturing method widely known in this industry.

[0076] The following are mentioned as the epoxy group of the above-mentioned epoxy group content resin, and an active hydrogen content compound which reacts.

[0077] - The 4th class chlorination agent which is the mixture of the hydrazine derivative or tertiary amine which does not have hydrogen halides and alcohols, such as an organic acid, hydrogen chlorides, etc., such as an amine compound and ammonia of the 1st class which has the hydrazine derivative and active hydrogen which has active hydrogen, or the 2nd class, and a carboxylic acid, and thiols and active hydrogen, and an acid.

[0078] At this invention, although these one sort or two sorts or more can be used, in order to acquire the outstanding corrosion resistance, some active hydrogen content compounds [at least] (preferably all) need to be the hydrazine derivative which has active hydrogen.

[0079] The following can be mentioned as an example of representation of the amine compound which has the above-mentioned activated hydrogen.

[0080] (1) Diethylenetriamine, hydroxyethylamino ethylamine, The 1st class amino group of the amine compound containing the one 2nd class amino groups, such as ethylamino ethylamine and methylamino propylamine, and the one or more 1st class amino groups A pyrogenetic reaction is carried out to a ketone, an aldehyde, or a carboxylic acid at the temperature of about 100-230 degrees C. Aldimine, The compound (2) diethylamine which denaturalized to ketimine, oxazoline, or imidazoline, Diethanolamine and G n- or -iso-propanolamine, N-methylethanol amine, The secondary amine content compound (4) monoethanolamine which is made to add mono-alkanolamine and dialkyl (meta) acrylamides, such as N-ethyl ethanolamine, by the Michael addition reaction, and is obtained, [such as the 2nd class monoamine (3) monoethanolamine,] A neo pentanol amine, 2-amino propanol, 3-amino propanol, the compound which denaturalized the 1st class amine radical of alkanolamines, such as 2-hydroxy-2' (amino propoxy) ethyl ether, to ketimine -- moreover the above-mentioned 4th class chlorination agent (namely, -- as active hydrogen content compounds (D) other than the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen) which can be used as some active hydrogen content compounds Since the hydrazine derivative or tertiary amine which does not have active hydrogen does not have an epoxy group and reactivity in itself, in order to enable an epoxy group and the reaction of these, it is taken as mixture with an acid. The 4th class chlorination agent reacts with an epoxy group under existence of water if needed, and forms epoxy group content resin and the 4th class salt. Any of inorganic acids, such as organic acids, such as an acetic acid and a lactic acid, and a hydrochloric acid, are sufficient as the acid used in order to obtain the 4th class chlorination agent. Moreover, 3,6-dichloro pyridazine etc. can be mentioned as a hydrazine derivative which does not have active hydrogen used in order to obtain the 4th class chlorination agent, and dimethylethanolamine, triethylamine, a trimethylamine, a triisopropyl amine, methyldiethanolamine, etc. can be mentioned as tertiary amine, for example.

[0081] Although it is the most useful with an active hydrogen content compound as mentioned above and the hydrazine derivative which has active hydrogen demonstrates the engine performance excellent in corrosion resistance, as an example of a hydrazine derivative of having active hydrogen, the following can be mentioned, for example.

[0082] (i) Hydrazide compounds, such as KARUBO hydrazide, propionic-acid hydrazide, salicylic-acid

hydrazide, adipic-acid dihydrazide, sebacic-acid dihydrazide, dodecanoic acid dihydrazide, isophthalic acid dihydrazide, thio KARUBO hydrazide, 4, and 4'-oxybis benzene sulfonylhydrazide, a benzophenone hydrazone, and amino polyacrylamide;

(ii) Pyrazole compounds, such as a pyrazole, 3, 5-dimethylpyrazol, a 3-methyl-5-pyrazolone, and 3-amino-5-methyl pyrazole;

1, 2, 4-triazole, 3-amino-1,2,4-triazole, (iii) 4-amino - 1, 2, 4-triazole, 3-mercapto - 1, 2, 4-triazole, 5-amino-3-mercapto - 1, 2, 4-triazole, 2, 3-dihydro-3-oxo-- 1, 2, 4-triazole, 1H-benzotriazol, 1-hydroxy benzotriazol (monohydrate), 6-methyl-8-hydroxy triazolo pyridazine, 6-phenyl-8-hydroxy triazolo pyridazine, 5-hydroxy-7-methyl - Triazole compounds, such as 1, 3, and 8-TORIAZA indolizine;

(iv) 5-phenyl - 1, 2, 3, 4-tetrazole, 5-mercapto-1-phenyl - Tetrazole compounds, such as 1, 2, 3, and 4-tetrazole;

(v) 5-amino-2-mercapto - Thiadiazole compounds, such as 1, 3, 4-thiadiazole, and 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole;

(vi) Pyridazine compounds, such as maleic hydrazide, 6-methyl-3-pyridazone, 4, 5-dichloro-3-pyridazone, 4, 5-dibromo-3-pyridazone, the 6-methyl -4, and 5-dihydro-3-pyridazone **;

Moreover, especially the pyrazole compound and triazole compound that have the cyclic structure of a five-membered ring or six membered-rings, and have a nitrogen atom in cyclic structure also in these are suitable. These hydrazine derivatives are independent about one sort, or can mix and use two or more sorts.

[0083] Thus, a polyalkylene glycol modified epoxy resin (A), epoxy group content resin other than (A) (B), The hydrazine derivative (C) and the need of having active hydrogen are accepted. Preferably active hydrogen content compounds other than (C), (D) 10-300 degrees C, Aquosity epoxy resin dispersion liquid (a) can be obtained by making the resin (namely, water-dispersion resin of this invention) obtained by making it react at the temperature of 50-150 degrees C more preferably for about 1 to 8 hours distribute underwater.

[0084] This reaction may be performed by adding an organic solvent, and especially the class of organic solvent to be used is not limited. For example, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, Ketones, such as a dibutyl ketone and a cyclohexanone; Ethanol, a butanol, 2-ethylhexyl alcohol, benzyl alcohol, ethylene glycol, Ethylene glycol mono-isopropyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, The ethylene glycol mono-hexyl ether, propylene glycol, Propylene glycol monomethyl ether, a diethylene glycol, Alcohols and ether containing hydroxyl groups, such as diethylene glycol monoethyl ether and the diethylene-glycol monobutyl ether; Ethyl acetate, Ester, such as butyl acetate and ethylene-glycol-monobutyl-ether acetate; aromatic hydrocarbon, such as toluene and a xylene, etc. can be illustrated and these one sort or two sorts or more can be used. Moreover, from fields, such as solubility with an epoxy resin, and a paint film plasticity, especially the solvent of a ketone system or an ether system is desirable in these.

[0085] The combination to the hydrazine derivative (C) which has a polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) and epoxy group content resin other than (A) (B), and active hydrogen A polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) and the equivalent ratio of the active hydrogen radical in the hydrazine derivative (C) to the epoxy group in epoxy group content resin other than (A) (B) -- 0.01-10 -- it is preferably appropriate from points, such as corrosion resistance and water-dispersion, to make it 0.1-8, and set to 0.2-4 still more preferably.

[0086] moreover -- as the amount replaced although some hydrazine derivatives (C) can also be transposed to an active hydrogen content compound (D) -- less than [90 mol %] -- it is preferably suitable from anti-corrosiveness and an adhesive viewpoint less than [70 mol %] and to consider as 10 - 60-mol% of within the limits more preferably.

[0087] Moreover, in order to form a precise barrier coat in this invention, it is desirable to blend a curing agent into aquosity epoxy resin dispersion liquid (a), and to carry out heat hardening of the organic coat. As the hardening approach in the case of forming a resin constituent coat (1) The hardening approach of using the urethane-ized reaction of isocyanate and the hydroxyl group in base resin, (2) Melamine, A urea And the etherification reaction between the hydroxyl groups in the alkyl ether-ized amino resin

which makes the monohydric alcohol of carbon numbers 1-5 come to react to some or all of a methylol compound that makes formaldehyde come to react to one sort or two sorts or more and base resin which were chosen from benzoguanamine. Although the hardening approach to be used is suitable, especially the thing for which the urethane-ized reaction of isocyanate and the hydroxyl group in base resin is made into a main reaction is suitable.

[0088] The poly isocyanate compound as a curing agent which can be used by the hardening approach of the above (1) is a compound which carried out the partial reaction of the aliphatic series and the alicycle group (heterocycle is included) who have at least two isocyanate radicals in 1 molecule, aromatic series isocyanate compounds, or those compounds with polyhydric alcohol. As such a poly isocyanate compound, the following can be illustrated, for example.

[0089] (i) m- or p-phenylene diisocyanate, 2, 4- or 2, 6-tolylene diisocyanate, o- or p-xylylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, dimer acid diisocyanate and the compound of the isophorone diisocyanate (ii) above (i) -- independent or those mixture, and polyhydric alcohol (ethylene glycol --) Dihydric alcohol, such as propylene glycol; Tetravalent alcoholic; sorbitols [, such as trihydric alcohol; pentaerythritol], such as a glycerol and trimethylol propane, the compound with which it is a resultant with 6 ** alcohol, such as dipentaerythritol, etc., and at least two isocyanates remain in 1 molecule -- the poly isocyanate compound of these is independent about one sort, or two or more sorts can be mixed and used for it.

[0090] moreover, as a protective agent (block agent) of the poly isocyanate compound For example, (i) A methanol, ethanol, propanol, a butanol, The mono-ether of aliphatic series monoalcohol (ii) ethylene glycol, such as octyl alcohol, and/or a diethylene glycol, For example, the mono-ether, such as methyl, ethyl, propyl (n-, iso), and butyl (n-, iso, sec) (iii) Phenol, Aromatic alcohol, such as cresol (iv) By being able to use oximes, such as the aceto oxime and methyl ethyl ketone oxime, etc., and making these one sort or two sorts or more, and said poly isocyanate compounds react The poly isocyanate compound as a curing agent protected by stability under ordinary temperature at least can be obtained.

[0091] Such a poly isocyanate compound (a2) As opposed to the resultant (a1) (namely, water-dispersion resin which is the component of the above (a)) of epoxy group content resin and the above-mentioned specific active hydrogen content compound It is preferably [as a curing agent] appropriate (a1) (a2) = 95 / 5 - 55/45 (mass ratio of a nonvolatile matter), and to blend more preferably at a rate of / (a1) (a2) = 90 / 10 - 65/35. There is absorptivity in the poly isocyanate compound, and if this is blended exceeding (a1) / (a2) = 55/45, the adhesion of an organic coat will be degraded. Furthermore, when finishing paint is performed on an organic coat, the unreacted poly isocyanate compound will move into a paint film, and it will cause hardening inhibition and poor adhesion of a paint film. As for the loadings of such a viewpoint to the poly isocyanate compound (a2), it is desirable to carry out to or less (a1) / (a2) = 55/45.

[0092] In addition, although the water-dispersion resin which is the resultant of epoxy group content resin and the above-mentioned specific active hydrogen content compound fully constructs a bridge by addition of the above cross linking agents (curing agent), in order to increase low-temperature cross-linking further, it is desirable to use a well-known hardening accelerator catalyst. As this hardening accelerator catalyst, N-ethyl morpholine, a dibutyl tin JIRAU rate, naphthenic-acid cobalt, the 1st tin of chlorination, zinc naphthenate, a bismuth nitrate, etc. can be used, for example. Moreover, resin, such as a well-known acrylic, alkyd, and polyester, can also be mixed and used with epoxy group content resin with an eye on some object disposition top, such as adhesion.

[0093] In addition to the water-dispersion resin of this invention mentioned above, two or more sorts of for example, acrylic resin, urethane system resin, polyester system resin, epoxy system resin, ethylene resin, alkyd resin phenol resin, and olefin system resin may be blended as other water-dispersion resin and/or water soluble resin, and about 15mass% may be blended with a surface treatment constituent (I) as an upper limit at a rate in all the inside of resin solid content.

[0094] Next, the silane coupling agent which is the component of the above (b) is explained. As this silane coupling agent, for example Vinyl methoxysilane, A vinyl ethoxy silane, vinyl trichlorosilane, vinyltrimethoxysilane, Vinyltriethoxysilane, beta-(3, 4 epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, Gamma-

glycidoxypentyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxypentylmethyldiethoxysilane, gamma-glycidoxypentyltriethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopentyl methyl dimethoxysilane, A N-beta (aminoethyl) gamma-aminopentyl TORIMEEKI gardenia fruit run, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopentyl trimethoxysilane, gamma-aminopentyl trimethoxysilane, gamma-aminopentyl triethoxysilane, Gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, Gamma-methacryloxypropylmethyldiethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, Gamma-mercaptopentylmethyl dimethoxysilane, gamma-mercaptopentyltrimethoxysilane, gamma-styryl trimethoxysilane, gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopentyl trimethoxysilane, gamma-ureido pentyl triethoxysilane, Gamma-chloropentyltrimethoxysilane, bis(triethoxy silyl propyl) tetrasulfide, gamma-isocyanate propyl triethoxysilane, gamma-triethoxy silyl N-(1, 3-dimethyl butylidene) propylamine, N-(vinylbenzyl amine)-beta-aminoethyl-gamma-aminopentyl trimethoxysilane etc. can be mentioned; it is independent in these one sort, or two or more kinds can be mixed and used. The silanol group (Si-OH) produced when the silane coupling agent in a water solution hydrolyzed carries out a plating coat front face and hydrogen bond, and the reason the coat containing these silane coupling agents is excellent in corrosion resistance is considered to give the adhesion which was further excellent with the dehydration condensation reaction.

[0095] thus, although it is possible, to raise adhesion with a plating metal, water-dispersion resin, and/or water soluble resin by blending a silane coupling agent, by carrying out a chemical bond to both the plating metal with which the surface of metal where the acid component contained in a surface treatment constituent (I) is inactive was activated in the case of this invention, and the silane coupling agent was activated further, and water-dispersion resin, the adhesion of a plating metal and water-dispersion resin can be boiled markedly, and can be raised. And by raising the adhesion of a plating metal and coat formation resin in this way, progress of the corrosion of a plating metal is controlled effectively and the especially excellent corrosion resistance is acquired.

[0096] Moreover, especially a silane coupling agent with the amino group is desirable especially as a reactant functional group from the viewpoint of having the water-dispersion resin of the above (a), and a functional group with high reactivity also in the above-mentioned silane coupling agent. As such a silane coupling agent, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopentyl methyl dimethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopentyl trimethoxysilane, a N-beta (aminoethyl) gamma-aminopentyl TORIMEEKI gardenia fruit run, gamma-aminopentyl trimethoxysilane, gamma-aminopentyl triethoxysilane, etc. are mentioned; and, specifically, the product "KBM-903" made from Shin-etsu Chemistry, "KBE-903", "KBM-603", "KBE-602", "KBE-603", etc. can be used, for example.

[0097] the solid content 100 mass section of the water-dispersion resin whose loadings of a silane coupling agent are the component of the above (a) -- receiving -- desirable -- the 1 - 200 mass section -- it is more preferably appropriate the 5 - 100 mass section and to consider as 15 - 50 mass section still more preferably. Since sufficient coat cannot be formed if the loadings of a silane coupling agent are inferior in corrosion resistance in under 1 mass section and the 300 mass sections are exceeded on the other hand, the effectiveness which raises adhesion and barrier property with water-dispersion resin cannot be demonstrated, but corrosion resistance falls.

[0098] Next, the phosphoric acid and/or hexafluoro metal acid which are the component of the above (c) have the operation which it acts [operation] on an inactive plating coat front face, and activates a surface of metal. And as a result of the adhesion of the plating surface of metal and coat formation resin which were activated in this way improving remarkably through a silane coupling agent, corrosion resistance is improved notably. This phosphoric acid and a hexafluoro metal acid may be used independently, and may be used together.

[0099] Although especially the class of hexafluoro metal acid is not limited, from a viewpoint of making the reaction layer of the false bilayer coat described previously form effectively, the hexafluoro metal acid containing one sort or two sorts or more of elements especially chosen from Ti, Si, and Zr, such as titanate-fluoride, fluoride zirconic acid; and **** fluoric acid, is desirable, and these one sort or two sorts or more can be used.

[0100] the solid content 100 mass section of the water-dispersion resin whose loadings (they are total loadings when using together) of a phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid are the component of the above (a) -- receiving -- 0.1 - 80 mass section -- it is preferably appropriate 1 - 60 mass section and to consider as 5 - 50 mass section still more preferably. The loadings of a phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid are inferior in corrosion resistance in under the 0.1 mass section, and, on the other hand, it is easy to produce the appearance nonuniformity after coat formation above 80 mass sections.

[0101] Water-soluble phosphate can be blended with a surface treatment constituent (I) if needed for the purpose of corrosion-resistant improvement. as this water-soluble phosphate -- for example -- ** -- if it carries out, one sort of metal salts, such as orthophosphoric acid, a pyrophosphoric acid, polyphosphoric acid, and a metaphosphoric acid, or two sorts or more can be used. Moreover, one sort of the salt (for example, phytic acid, a phytic acid salt, phosphonic acid, phosphonate, and these metal salts) of an organic phosphoric acid or two sorts or more may be added. Moreover, the first phosphate is suitable from fields, such as the stability of a surface treatment constituent (I), also in them.

[0102] There is no definition also with a special phosphate's in coat existence gestalt, and it does not ask [a crystal or] whether it is amorphous. Moreover, there is no constraint special also about the ionicity of phosphate and solubility. It is thought by blending water-soluble phosphate that the reason whose corrosion resistance improves is for forming a poorly soluble compound at the time of coat formation.

[0103] Although a silane coupling agent is carrying out a chemical bond to both the activated plating metal and coat formation resin as stated previously, and the outstanding adhesion and the corrosion resistance of a plating metal and coat formation resin are acquired, an inactive part exists in a plating surface of metal unescapable, and the rust-proofing effectiveness may fully be unable to be demonstrated to such an inactive site that it is hard to produce the above-mentioned chemical bond. Water-soluble phosphate forms a precise poorly soluble compound in a plating coat front face to the part of such a plating coat at the time of coat formation. That is, pH rises by the plating coat / surface treatment constituent (I) interface with the dissolution of the plating coat by the phosphoric-acid ion of water-soluble phosphate, consequently the precipitate coat of water-soluble phosphate is formed, and this contributes to corrosion resistance improvement.

[0104] Moreover, from a viewpoint of acquiring the especially excellent corrosion resistance, especially as a cation kind of water-soluble phosphate, aluminum, Mn, nickel, and Mg are desirable and it is desirable to use the water-soluble phosphate containing one or more sorts of elements chosen from these. As such water-soluble phosphate, for example, the first aluminium phosphate, the first phosphoric-acid manganese, the first phosphoric-acid nickel, and the first magnesium phosphate are mentioned, and the first aluminium phosphate is the most desirable also especially among these. Moreover, it is desirable that mol ratio [of a cation component and 2OP5 component] [cation]/[P2O5] is 0.4-1.0. mol ratio [a cation] Since the poor solubility of a coat is spoiled for / [P2O5] with the phosphoric acid of fusibility less than by 0.4 and corrosion resistance falls, it is not desirable. On the other hand, since processing liquid ammonia quality will be remarkably lost if 1.0 is exceeded, it is not desirable.

[0105] the solid content 100 mass section of the water-dispersion resin whose loadings of this water-soluble phosphate are the component of the above (a) -- receiving -- solid content -- 0.1 - 60 mass section -- it is preferably appropriate 0.5 - 40 mass section and to consider as 1 - 30 mass section still more preferably. Under in the 0.1 mass section, since pH of processing liquid will become low if the improvement effectiveness of corrosion resistance [loadings / of water-soluble phosphate] is not enough and exceeds 60 mass sections on the other hand, reactivity becomes strong and it becomes easy to produce appearance nonuniformity.

[0106] A non-chromium system rust-proofing additive can be blended with a surface treatment constituent (I) if needed for the purpose of corrosion-resistant improvement. By blending such a non-chromium system rust-proofing additive into a surface treatment constituent (I), the especially excellent corrosion-resistant ability (self-remedy nature) can be obtained. As for especially this non-chromium system rust-proofing additive, it is desirable to use 1 chosen from the following (e1) - (e5) a group or 2 or more.

[0107] (e1) the organic compound containing one sort or two sorts or more of S atoms chosen from silicon oxide (e2) calcium and/or lime compound (e3) poorly soluble phosphoric-acid compound (e4) molybdic-acid compound (e5) triazoles, thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams -- the detail and corrosion prevention device of a non-[these (e1) - (e5)] chromium system rust-proofing additive are as follows.

[0108] First, although colloidal silica and the dry type silica which are a particle silica as a component of the above (e1) can be used, it is desirable to use the calcium ion exchange silica which combined calcium with the front face especially from a corrosion resistance viewpoint. The Snow tex 0, 20, 30, and 40 made from Nissan Chemistry, and C and S can be used for colloidal silica, and AEROSILR971, R812, R811, R974, R202 and R805 made from Japanese Aerosil, and 130,200,300,300CF can be used for it as fumed silica. Moreover, 40, and C and S can be used as a calcium ion exchange silica, and AEROSILR971, R812, R811, R974, R202 and R805 made from Japanese Aerosil, and 130,200,300,300CF can be used as fumed silica. Moreover, as a calcium ion exchange silica, it is SHIELDEX made from W.R.Grace&Co. C303, SHIELDEX AC3, SHIELDEX AC5 (all are trade names), SHIELDEX made from Fuji SHIRISHIA Chemistry, SHIELDEX SY710 (all are trade names) etc. can be mentioned. These silicas control acceleration of corrosion by contributing to generation of the corrosion product of precise and stable zinc under corrosive environment, and forming this corrosion product in a plating front face precisely.

[0109] Moreover, especially the above (e2) and (e3) discover the anti-corrosiveness (self-remedy nature) which was excellent with a precipitate operation. Any of a calcium oxide, a calcium hydroxide, and a calcium salt are sufficient as the lime compound which is the component of the above (e2), and these one sort or two sorts or more can be used for it. Moreover, there is especially no limit also in the class of calcium salt, and the double salt containing cations other than calcium, such as calcium phosphate besides the simple salt only containing the calcium as cations, such as a calcium silicate, a calcium carbonate, and calcium phosphate, zinc, calcium phosphate, and magnesium, may be used. Calcium more **** than zinc and aluminum which are a plating metal carries out the precedence dissolution at the bottom of corrosive environment, and this (e2) component blocks a defective part as OH⁻ which this generated by the cathode reaction, and a precise poorly soluble product, and controls corrosion reaction. Moreover, when blended with the above silicas, calcium ion sticks to a front face, it neutralizes electrically and surface charge is condensed. Consequently, a precise and poorly soluble protective film generates, a corrosion origin is blocked, and corrosion reaction is controlled.

[0110] Moreover, poorly soluble phosphate can be used as a poorly soluble phosphoric-acid compound which is the above (e3). This poorly soluble phosphate contains the salt of all classes, such as simple salt and double salt. Moreover, definition may not be in the metal cation which constitutes it, and which metal cations, such as poorly soluble phosphoric-acid zinc, magnesium phosphate, calcium phosphate, and aluminium phosphate, are sufficient. Moreover, there is no definition in whenever [frame / of phosphoric-acid ion /, or condensation] etc., any of normal salt, 2 hydrogen salt, 1 hydrogen salt, or phosphite are sufficient, and normal salt contains all condensed phosphoric acid, such as a polyphosphate besides an orthophosphate, further. Zinc and aluminum of the plating metal eluted by corrosion generate a precise and poorly soluble protective film by the phosphoric-acid ion and complexation reaction which were dissociated by hydrolysis, and these poorly soluble phosphorus compounds block a corrosion origin, and control corrosion reaction.

[0111] Moreover, as a molybdic-acid compound of the above (e4), molybdate can be used, for example. Definition does not have this molybdate in whenever [that frame and condensation], for example, alt.molybdate, paramolybdate, metamolybdate, etc. are mentioned. Moreover, as double salt, molybdophosphate etc. is mentioned including all salts, such as normal salt and double salt. A molybdic-acid compound discovers self-remedy nature according to the passivation effectiveness. That is, a corrosion origin is blocked by forming a precise oxide in a plating coat front face with dissolved oxygen under corrosive environment, and corrosion reaction is controlled.

[0112] Moreover, as an organic compound containing S atom of the above (e5), the following can mention, for example. As triazoles, namely, 1, 2, 4-triazole, 3-amino-1,2,4-triazole, 3-mercapto - 1, 2, 4-

triazole, 5-amino-3-mercapto - 1, 2, 4-triazole, 1H-benzotriazol, etc. again as thiols 1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol, 2-mercapto Benz imidazole, etc. Moreover, as thiadiazole, it is 5-amino-2-mercapto. - 1, 3, 4-thiadiazole, 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole etc. as thiazoles again 2-N and N-diethylthio benzothiazole, 2-mercaptobenzothiazole is mentioned for a tetraethylthiuram disulfide etc. as thiurams again, respectively. These organic compounds discover self-remedy nature according to an adsorption effect. That is, the zinc eluted by corrosion and aluminum stick to the polar group containing the sulfur which these organic compounds have, block formation and a corrosion origin for an inactive coat, and control corrosion reaction.

[0113] the solid content 100 mass section of the water-dispersion resin which is the component of the above (a) as loadings of a non-chromium system rust-proofing additive -- receiving -- solid content -- 0.1 - 50 mass section -- it is preferably appropriate 0.5 - 30 mass section and to consider as 1 - 20 mass section still more preferably. In under the 0.1 mass section, since not only paintwork and workability fall, but corrosion resistance will fall if the corrosion-resistant improvement effectiveness after alkali-proof cleaning is not fully acquired but exceeds 50 mass sections on the other hand, the loadings of this non-chromium system rust-proofing additive are not desirable. In addition, since two or more sort compound addition of the above (e1) of - (e5) and the rust-proofing additive may be carried out and a corrosion prevention operation of a proper is compound-ized in this case, respectively, more advanced corrosion resistance is acquired. The corrosion resistance which was excellent in this one or more sorts especially when [of the component of (e3), (e4), and (e5)] compound addition of all of the components of - (e3) (e5) was carried out especially preferably is acquired especially, using a calcium exchange silica as a component of the above (e1).

[0114] Solid lubricant can be blended with a surface treatment constituent (I) if needed.

[0115] It is appropriate pH 0.5-6 and to adjust preferably a surface treatment constituent (I) and (processing liquid) to 1-4. Since the reactivity of processing liquid has too strong pH of a surface treatment constituent (I) at less than 0.5, appearance nonuniformity arises, on the other hand, if pH exceeds 6, the reactivity of processing liquid will become low, combining with a plating metal and a coat becomes inadequate, and corrosion resistance falls.

[0116] Next, the upper resin coat (II) is explained. The reason for using solvent system heat-curing mold resin as base resin into the coating (III) for the resin coat formed in the upper layer of a surface-preparation layer is as follows.

[0117] (i) Solvent system resin is excellent in compatibility with lubricant, a rust-proofing additive, etc. which are added in resin, and the long term stability as a coating as compared with drainage system resin.

[0118] (ii) Since the melting point does not exist in thermosetting resin unlike plasticity resin, the mechanical strength at the time of an elevated temperature is high. Therefore, if a coat is formed with the coating which consists of such resin, even if the skin temperature of a steel plate rises with the frictional heat at the time of press forming, it will be hard to produce exfoliation and deformation of a resin coat.

[0119] The reason for using two or more sorts of solvent system heat-curing mold resin with which glass transition temperature differs as base resin of a resin coat is as follows. The solvent system heat-curing mold resin with a low glass transition temperature is excellent in the flexibility at the time of low temperature. Therefore, it faces carrying out press forming of the zinc system and aluminum system plating steel plate with which the resin coat which used such resin as base resin was formed, and when press-forming conditions are loose, in a loose part, the appearance after press-forming nature and press forming is good. However, when [severe] a front face becomes an elevated temperature, in a severe part, a resin coat softens, it exfoliates from a plating steel plate, and press-forming conditions cause degradation of the appearance after press-forming nature and press forming, as a result of the desquamating resin coat's adhering to a molding die.

[0120] On the other hand, the solvent system heat-curing mold resin with a high glass transition temperature is excellent in high temperature strength. Therefore, it faces carrying out press forming of the zinc system and aluminum system plating steel plate with which the resin coat which used such resin

as base resin was formed, and when press-forming conditions are severe, what a resin coat softens and exfoliates from a plating steel plate also in a severe part is not produced. However, when press-forming conditions are loose, in a loose part, a resin coat powders it, the solvent system heat-curing mold resin with a high glass transition temperature exfoliates from a plating steel plate, and since the flexibility at the time of low temperature is bad, as a result of the desquamating resin coat's adhering to a molding die, it causes degradation of the appearance after press-forming nature and press forming.

[0121] Then, in this invention, in order to give both the flexibility at the time of low temperature in the case of press forming mentioned above to the resin coat, and the reinforcement at the time of an elevated temperature, two or more sorts of solvent system heat-curing mold resin with which glass transition temperature differs constituted the base resin of a resin coat. Desirable solvent system heat-curing mold resin is the solvent system heat-curing mold resin of one sort or two sorts or more of low glass transition temperature whose glass transition temperature after hardening is 50 degrees C or less, and resin which the glass transition temperature after hardening consisted of with the solvent system heat-curing mold resin of 50-degree-C super-*****, one sort, or two sorts or more of high glass transition temperature. The range of a more desirable glass transition temperature of the solvent system heat-curing mold resin of the low glass transition temperature mentioned above is 10-50 degrees C, and the range of a more desirable glass transition temperature of the solvent system heat-curing mold resin of the high glass transition temperature mentioned above is 50 degree-C ** -100 degree C.

[0122] The desirable compounding ratio of the solvent system heat-curing mold resin of low glass transition temperature and the solvent system heat-curing mold resin of high glass transition temperature is within the limits of 9:1-1:9. The problem which a resin coat softens and exfoliates from a plating steel plate at the time of press forming of the zinc system plating steel plate with which the resin coat to which the above-mentioned compounding ratio uses such resin as base resin less than by 9:1 was formed when [severe] a steel plate front face becomes [the process condition] an elevated temperature arises. On the other hand, when [loose] a steel plate front face does not become [the above-mentioned compounding ratio / the above-mentioned process condition] an elevated temperature so much by 1:9 **, the problem which a resin coat powders and exfoliates from a plating steel plate arises. The range of the more desirable compounding ratio of the solvent system heat-curing mold resin of low glass transition temperature and the solvent system heat-curing mold resin of high glass transition temperature is 9:1-5:5.

[0123] Each of two or more sorts of solvent system heat-curing mold resin with which the glass transition temperature mentioned above differs (E) Two or more sorts of hydroxyl-group content urethane prepolymers which consist of the following and from which glass transition temperature differs, (g) At least one sort of polyols chosen from the group which consists of polyether polyol, polyester polyol, and polyether polyester polyol, (h) -- at least one sort in an isocyanate compound, the block poly isocyanate compound as divalent alcohol and a (i) (F) curing agent, and amino resin -- since - to have become is required. The glass transition temperature after hardening can change the glass transition temperature after hardening using the same curing agent by using (E) urethane prepolymer and two or more sorts of (E) urethane prepolymers from which glass transition temperature differs although obtained by the reaction with the (F) curing agent (cross linking agent).

[0124] The concrete presentation of a resin coat (II) is explained below. As polyether polyol, the straight chain-like polyalkylene polyol like the ethyleneoxide of a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, and a glycerol or a propylene oxide addition product etc. is used, for example.

[0125] the line which has an OH radical in the chain which a dibasic acid and low-molecular polyol are made to react, and is obtained as polyester polyol, for example -- polyester is used. As said base chain, an adipic acid, an azelaic acid, dodecane diacid, dimer acid, isophthalic acid, hexahydro phthalic anhydride, a terephthalic acid, dimethyl terephthalate, an itaconic acid, a fumaric acid, the dibasic acid like a maleic anhydride, or its ester is mentioned, for example.

[0126] the line which has an OH radical in the chain which is made to carry out the esterification reaction of the mixture of said base acid and said polyether polyol, or this and said low-molecular polyol, and is obtained as polyether polyester polyol -- the polyether which the polyester which has a

carboxyl group and/or a hydroxyl group at the end was made to carry out the addition reaction of the alkylene oxide (for example, ethyleneoxide, propylene oxide, etc.), and obtained it in it at polyester and a list is used.

[0127] As an isocyanate compound, for example Hexamethylene di-isocyanate, o-, m- or p-phenylene diisocyanate, 2, and 4- or 2, 6-tolylene diisocyanate, 2 to which hydrogenation of the ring was carried out, 4- or 2, 6-tolylene diisocyanate, The diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, 3, and 3'-dimethyl -4, 4'-biphenylene di-isocyanate, Dicyclohexyl methane -4, 4'-diisocyanate, omega, and omega'-diisocyanate -1, 4-dimethylbenzene, alicycle group isocyanate compounds, such as an isocyanate compound which has aromatic series rings, such as omega and omega'-diisocyanate -1 and 3-dimethylbenzene, or isophorone diisocyanate, are mentioned, and independent in these -- or it is mixed and used.

[0128] As divalent alcohol, the oar like ethylene glycol, a butylene glycol, a diethylene glycol, and hydrogenation bisphenol A is used, for example.

[0129] If the typical thing of the block poly isocyanate compound as a curing agent is mentioned It is the block poly isocyanate prepolymer which made the so-called poly isocyanate block using a well-known block agent. For example, "the bar knock D-550", the "bar knock D-500", "bar knock B7-887" (above) The Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, "Takenate N-815-N" (Takeda Chemical Industries, Ltd. make) "AJII toll (ADDITOL) It is VXL-80" (the Hoechst composition incorporated company make) etc.

[0130] The resin which the alcoholic component like the amino component like melamine urea acetoguanamine, benzoguanamine, SUTERO guanamine, or SUPIRO guanamine, the aldehyde component like formaldehyde, a paraform, an acetaldehyde, and a glyoxal and a methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, an iso-butanol, and a sec-butanol is made to react, and is obtained as amino resin as a curing agent is used.

[0131] Polyethylene resin should be used as solid lubricant added in a coating. Polyethylene resin prevents fracture of the galling and the steel plate which are produced by continuation press forming etc., the resistance to sliding, deformation, and wear is given to a steel plate, and it has the operation which prevents breakage on a steel plate and metal mold.

[0132] Generally polyethylene is crystalline thermoplastics whose number average molecular weight is hundreds to millions, and the glass transition point is [about]. -It is 100 degrees C and is lower than ordinary temperature, and the melting point is 90-140 degrees C, and has the flexible property in ordinary temperature. Furthermore, the critical surface tension is about 30 dyne/cm, and since surface energy is low and wettability and adhesion are low, it has the lubrication action. However, when making it contain as lubricant like this invention in the sample for the resin coat formed on the front face of a zinc system or an aluminum system plating layer, 20 micrometers or less of 10 micrometers or less of the dispersibility of a coating and the viewpoint of thin film formation to the particle size are about 5 micrometers still more preferably more preferably. With the polyethylene which is not such impalpable powder, it becomes difficult to acquire early effectiveness.

[0133] The melting point of polyethylene resin affects lubricity. That is, it is high, dynamic reinforcement, i.e., deformation resistance, and the lubricity (sliding nature) of the resin coat containing polyethylene resin falls, so that the melting point is high. [/ near the ordinary temperature] Therefore, the melting point of the polyethylene resin as lubricant used in this invention needs to be [130 degrees C or less] within the limits of 90-120 degrees C preferably. Moreover, as for the number average molecular weight of the viewpoint of film production nature to polyethylene resin, it is desirable that it is 5000 or less. In addition, two or more sorts of polyethylene impalpable powder which has the melting point, number average molecular weight, and particle size within the limits mentioned above may be used.

[0134] The content of the polyethylene resin as lubricant should be carried out within the limits of 1 - 30 mass section to the solid content 100 mass section of solvent system thermosetting resin. The lubricative improvement effectiveness is not acquired for the content of polyethylene resin under in 1 mass section to the solid content 100 mass section of solvent system thermosetting resin. If 30 mass sections are exceeded, as a result of the cohesive force and reinforcement of the resin coat itself falling on the other

hand, the problem which exfoliation of a resin coat increases at the time of press forming arises. The more desirable content of polyethylene resin is within the limits of 5 - 20 mass section to the solid content 100 mass section of solvent system thermosetting resin.

[0135] As a non-chromium system rust-proofing additive added with lubricant, the same thing as a surface treatment constituent (I) is mentioned into a coating (III). Effectiveness etc. is as above-mentioned. It is desirable to use also in it the calcium ion exchange silica which combined calcium with the front face especially from a corrosion resistance viewpoint.

[0136] The content of a rust-proofing additive should be carried out within the limits of 3 - 30 mass section to the solid content 100 mass section of solvent system thermosetting resin. The corrosion resistance improvement effectiveness is not acquired for the content of a rust-proofing additive under in 3 mass sections to the solid content 100 mass section of solvent system thermosetting resin. On the other hand, even if it exceeds 30 mass sections, since the cohesive force of a resin coat declines, the above corrosion-resistant improvement effectiveness is not not only acquired more, but the problem which puffs up exfoliation of a resin coat at the time of press forming arises. The more desirable content of a rust-proofing additive is within the limits of 5 - 20 mass section to the solid content 100 mass section of solvent system thermosetting resin.

[0137] Coloring agents, such as other components, for example, a pigment, and a color, a solvent, a surfactant, a stabilizer, etc. may be made to contain in a coating (III) if needed other than the solvent system heat-curing mold resin mentioned above, solid lubricant, and a rust-proofing additive.

[0138] Desiccation thickness sets preferably to 0.3-0.8 micrometers 0.01-2 micrometers of surface treatment coats formed with the above surface treatment constituents (I). Desiccation thickness has inadequate corrosion resistance in less than 0.01 micrometers, and on the other hand, if it exceeds 2 micrometers, the appearance after shaping will worsen. Moreover, while setting coat thickness to 0.1 micrometers or more, less than 5 micrometers, it is made for the sum total of both coats not to exceed 5 micrometers as a resin coat (II) formed on it. When sum total coat thickness exceeds 5 micrometers, junction by welding becomes difficult. On the other hand, lubricity with the thickness of a resin coat (II) sufficient by 0.1 micrometers or less is not obtained.

[0139] It is made to dry, in order to form the above-mentioned surface treatment coat in the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, without applying a coating (III) further, after carrying out stoving, without applying to a plating steel plate and rinsing so that desiccation coat thickness may serve as the above-mentioned range in the surface treatment constituent (I) which has the presentation mentioned above, and (processing liquid), and rinsing.

[0140] As an approach of forming the surface treatment (constituent I) / resin coat (II) in a plating steel plate side, any of the applying method, dip coating, and a spray method are sufficient. As a spreading art, which approach is sufficient as roll coaters (3 roll methods, 2 roll methods, etc.), a squeeze coating machine, a die coating machine, etc. Moreover, it is also possible to perform adjustment of coverage, equalization of an appearance, and equalization of thickness by the air knife method or the roll drawing method after the spreading processing by a squeeze coating machine etc. or immersion processing, and spray processing.

[0141] After coating the surface-preparation (constituent I) / coating (III), stoving is performed without rinsing. As a stoving means, a dryer, an air-heating furnace, a high-frequency-induction-heating furnace, an infrared furnace, etc. can be used. It is appropriate for heat-treatment to perform 30-300 degrees C in 60-250 degrees C preferably by attainment board temperature with a surface treatment constituent (I). At less than 30 degrees C, the moisture in a coat remains [whenever / this stoving temperature] so much, and corrosion resistance serves as imperfection. Moreover, if 300 degrees C is exceeded, it is not only noneconomic, but a defect will arise in a coat and corrosion resistance will fall. Moreover, it is appropriate to carry out in 150-270 degrees C in coatings (III). If less than 150 degrees C of hardening are [whenever / stoving temperature] insufficient, corrosion resistance, lubricity, and the appearance after shaping fall and it exceeds 270 degrees C, corrosion resistance, lubricity, and the appearance after shaping will fall like the case of less than 150 degrees C.

[0142] The surface treatment coat mentioned above may be formed in any of one side of a plating steel

plate, and both sides. In addition, as a combination of the coat formation on the rear face of a plating steel plate table For example, a monolayer coat (surface treatment coat) / no processing, **** [a bilayer coat (surface treatment coat + organic resin coat) / no processing], A monolayer coat (surface treatment coat) / bilayer coat (surface treatment coat + organic resin coat) / bilayer coat (surface treatment coat + organic resin coat) / bilayer coat (surface treatment coat + organic resin coat) can be made into the gestalt of arbitration.

[0143]

[Example] This invention is not limited by these although an example explains this invention concretely below.

[0144] The synthetic approach of the aqueosity epoxy resin dispersion liquid of this invention is shown below.

[0145] [The example of manufacture of a polyalkylene glycol modified epoxy resin]

In the four glass opening flask equipped with example of manufacture 1 thermometer, the agitator, and the cooling pipe Polyethylene-glycol 1688g and methyl-ethyl-ketone 539g of number average molecular weight 4,000 are added. After carrying out churning mixing at 60 degrees C and becoming homogeneity transparency, tolylene diisocyanate 171g is added. After making it react for 2 hours, Epicoat 834X90 (epoxy resin, product [made from shell JAPAN], weight per epoxy equivalent 250) 1121g, diethylene GURIKORI ethyl ether 66g, and 1.1g of 1% dibutyltin dilaurate solutions were added, and it was made to react for further 2 hours. It checked that carried out temperature up to 80 degrees C after that, made it react for 3 hours, and isocyanate ** had become 0.6 or less. Temperature up was carried out to 90 degrees C after that, and the methyl ethyl ketone was removed until solid content concentration became 81.7% by vacuum distillation. Propylene-glycol-monomethyl-ether 659g and 270g of deionized water were added and diluted after clearance, and the polyalkylene glycol modified epoxy resin solution A1 of 76% of solid content concentration was obtained.

[0146] [Manufacture of aqueosity epoxy resin dispersion liquid]

Example of manufacture 2EP1004 (epoxy resin; oil-ized shell epoxy company make, weight per epoxy equivalent 1000) 2029g and propylene glycol monobutyl ether 697g were taught to the 4 opening flask, temperature up was carried out to 110 degrees C, and the epoxy resin was dissolved thoroughly in 1 hour. the polyalkylene glycol modified epoxy resin solution A1 obtained in the example 1 of manufacture to this thing -- 1180g and 3-amino-1,2,4-triazole (molecular weight 84) 311.7g -- after making it react at 100 degrees C in addition for 5 hours, propylene glycol monobutyl ether 719.6g was added, and the resin solution D1 was obtained.

[0147] After carrying out mixed candle power churning of 60X(isocyanate curing agent, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make) 50g of MF-K, and the Scat24 (curing catalyst) 0.3g for this resin solution D1 to 257.6g, it was dropped little by little and mixed churning of the 692.1g of the water was carried out, and aqueosity epoxy resin dispersion liquid E1 were obtained. pH of these aqueosity epoxy resin dispersion liquid E1 was 2.0.

[0148] Example of manufacture 3(aqueosity epoxy-resin dispersion liquid which do not contain hydrazine: white-rust-proof lowering) EP1004 (epoxy resin, oil-ized shell epoxy company make, weight per epoxy equivalent 1000) 2029g, and propylene glycol monobutyl ether 697g were taught to the 4 opening flask, temperature up was carried out to 110 degrees C, and the epoxy resin was dissolved thoroughly in 1 hour: 1180g and propylene glycol monobutyl ether 527.0g were added for the polyalkylene glycol modified epoxy resin solution A1 obtained in the example 1 of manufacture to this thing, and the resin solution D2 was obtained. After carrying out mixed candle power churning of 60X (isocyanate curing agent, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make) 50g of MF-K, and the Scat24 (curing catalyst) 0.3g for this resin solution D2 at 257.6g, dropping / mixing churning of the 692.1g of the water was carried out little by little, and aqueosity epoxy resin dispersion liquid E2 were obtained.

[0149] The water-dispersion resin shown in a table 2 as a resin constituent for [manufacture of surface treatment constituent (I)] surface treatment constituents (I) is used. To this, a silane coupling agent (table 3), a phosphoric acid, or a hexafluoro metal acid (table 4), Water-soluble phosphate (table 5), a non-chromium system rust-proofing additive (table 6), and solid lubricant (table 7) were blended suitably,

duration churning was carried out using the disperser for coatings (Sand grinder), and the surface treatment constituent (I) was adjusted.

[0150] In order to produce a coating (III), the polyol of No.1-8 of the component presentation shown in a table 8 was prepared for [manufacture of coating (III)] pan as an ingredient of the hydroxyl-group content urethane prepolymer in solvent system heat-curing mold resin.

[0151] The example of manufacture of the hydroxyl-group content urethane prepolymer which used No.1 polyol of a table 8 for below is described. The aromatic polyester (polyol AR):915 mass section as polyester polyol and the aliphatic series polyester polyol (AL):915 mass section were taught and heated under inert gas existence to the reactor equipped with heating apparatus, the agitator, the water separator, and the thermometer. After the above-mentioned raw material dissolved, churning was started heating. After the dissolved raw material carried out temperature up to 100 degrees C, at the temperature, it was kept warm for 30 - 60 minutes, and, subsequently dehydrated.

[0152] Subsequently, the temperature of the dissolved raw material is set under lowering and its temperature to 70 degrees C. 1,4-butanediol as divalent alcohol : The diphenylmethane -4 as 28 mass sections and an isocyanate compound, the 4-diisocyanate:313 mass section, Djibouti rutin RAURI rate [as a reaction catalyst]: -- cyclohexanone [as the 0.55 mass sections and a solvent]: -- the 940 mass sections being taught, and a reaction being continued at the temperature of 70 degrees C for 5 to 10 hours, and in the place which reached predetermined viscosity 1,3-butanediol as divalent alcohol: Ten mass sections were added and the reaction was terminated. Furthermore, the cyclohexanone:4,150 mass section as a solvent was added and the hydroxyl-group content urethane prepolymer with a viscosity of 1,400cps was prepared nonvolatile matter:30% in this way.

[0153] Furthermore, the hydroxyl-group content urethane prepolymer which is the solvent system heat-curing mold resinous principle which uses the polyol which has a component presentation, the different nonvolatile matter, and different viscosity of the various kinds of No.2-8 of a table 8, and is used in this invention by the same approach as the above was prepared. Thus, the glass transition temperature of the heat-curing mold resin which carried out bridge formation hardening by the hexamethylene diisocyanate trimer and the equivalent ratio of NCO/OH=1/1 using each of the polyol of No.1-8 is collectively shown in a table 8.

[0154] Subsequently, two sorts from which the glass transition temperature of the solvent system heat-curing mold resin prepared using the polyols of each of No.1-8 differs were combined as shown in a table 9, and nine kinds of solvent system heat-curing mold resin A-I used in this invention was prepared. For a comparison, resin J-M of this invention out of range is collectively shown in a table 9. On the other hand, six kinds of solid lubricant a-f of the component presentation shown in a table 10 was prepared.

[0155] The plating steel plate which are the household electric appliances which used [manufacture of surface treated steel sheet] cold rolled sheet steel as the base, building materials, and a surface treated steel sheet for autoparts and which shows in a table 1 was used as a processing negative (table 1 reference). In addition, the 0.8mm thing was used for the board thickness of a steel plate. The front face of this plating steel plate was alkaline-degreasing-processed, and after carrying out rinsing desiccation, whenever [attainment board temperature] carried out stoving at various temperature with the induction heating apparatus, without having applied the above-mentioned predetermined surface treatment constituent (I) by the roll coater, and rinsing it. The solid content (heating residue) or the spreading conditions of a surface treatment constituent (rolling force of a roll, rotational speed, etc.) adjusted the thickness of a coat.

[0156] Furthermore, stoving was carried out to the upper layer until whenever [board temperature] became 230 degrees C with the induction heating apparatus, without having applied solvent system heat-curing mold resin A-I (within the limits of this invention) shown in a table 9 or J-M (this invention being out of range), lubricant a-f shown in a table 10, and the coating which consists of a silica as a rust-proofing additive by the roll coater, and subsequently rinsing it. Moreover, what applied the press oil to the surface treated steel sheet obtained by carrying out spreading desiccation of the surface treatment constituent (I) two times 2 g/m was produced. Thus, the result of having performed each trial of the coat

presentation of the produced surface treated steel sheet and the quality engine performance (lubricity, appearance nature after shaping, corrosion resistance after shaping) is shown in tables 11-20. In addition, assessment of the quality engine performance was performed as follows.

[0157] (1) The testing machine shown with an outline front view was used for lubricative drawing 1. The female dice 1 which has the flat side fixed to 1 side 2a of the box-like frame 2 as a testing machine is shown in drawing 1, The male dice 4 which has the level protruding line 3 substantially and the male dice 4 of the predetermined height which faced the female dice 1 are directed, and it consists of an oil hydraulic cylinder 5 fixed to side 2b besides for turning and carrying out horizontal migration of the male dice 4 to the female dice 1 a frame 2. The male dice 4 is being fixed to rod 5a of an oil hydraulic cylinder 5 through the load cell 6. In addition, the width of face of the protruding line 3 of the male dice 4 is 10mm, and the die length at the head is 1mm.

[0158] The test piece cut down from this invention steel plate and the steel plate for a comparison was inserted at right angles to the gap between the female dice 1 and the male dice 4, the oil hydraulic cylinder 5 was operated, and the test piece 7 was pushed by the pressure of 500 Ns (5.0×10^7 Pa) with the female dice 1 and the male dice 4. Subsequently, the test piece 7 was drawn out to information the rate for 100mm/, as shown in an arrow head, the dynamic friction coefficient at that time was investigated, and this estimated lubricity. In addition, the trial was performed also about the elevated-temperature test piece with a temperature of 150 degrees C in consideration of board temperature lifting at the time of actual press operation besides the test piece of ordinary temperature (20 degrees C).

[0159]

O Less than [or more / a less than 0.1 :dynamic friction coefficient **:dynamic friction coefficient / 0.1 0.2] x : 0.2 or more dynamic friction coefficients.

[0160] (2) The marginal contraction ratio when fabricating the test piece on a press-forming nature disk on conditions (diameter:of punch50mm, diameter:of dice51.91mm, and blank holder force:1 t) in the shape of a cup was investigated, and this estimated press-forming nature.

[0161]

O Less than [or more / a 2.30 or more :marginal contraction-ratios **:marginal contraction ratio / 2.20 2.30] x : less than 2.20 marginal contraction ratio.

[0162] (3) The testing machine shown with an outline front view was used for appearance nature drawing 2 after shaping. The male dice 9 of the predetermined height fixed to 1 side 2a of the box-like frame 2 as a testing machine was shown in drawing 2 which has the level protruding line 8 substantially, The female dice 11 which has the slot 10 of the predetermined depth which faced the protruding line 8 of the male dice 9, and the female dice 11 are directed, and it consists of an oil hydraulic cylinder 5 fixed to side 2b besides for turning the female dice 11 to the protruding line 8 of the female dice 9, and making it move horizontally, a frame 2. The female dice 11 is being fixed to rod 5a of an oil hydraulic cylinder 5 through the load cell 6. In addition, the width of face of the protruding line 8 of the male dice 9 is 30mm, and the radius at the head of a protruding line 8 is 0.25mm.

[0163] The test piece cut down from this invention steel plate and the steel plate for a comparison was inserted at right angles to the gap between the male dice 9 and the female dice 11, the oil hydraulic cylinder 5 was operated, and the test piece 7 was pushed by the pressure of 500 Ns (5.0×10^7 Pa) with the male dice 9 and the female dice 11. subsequently, a test piece 7 is shown in an arrow head -- as -- 100mm rate for /-- the upper part -- drawing out -- the appearance of the test piece at that time -- viewing -- investigating -- getting damaged -- extent and melanism -- extent was evaluated. The valuation basis is as follows.

[0164]

O : -- the whole surface -- crossing -- almost -- not changeful -- an appearance -- homogeneity O: -- getting damaged -- and melanism -- a few -- generating -- an appearance -- some -- ununiformity **: -- local -- getting damaged -- and melanism -- generating -- an appearance -- clear -- a core [section / ununiformity x:corner] -- getting damaged -- and melanism -- intense -- generating.

[0165] (4) The testing machine shown with the outline front view was used for corrosion-resistant drawing 2 after shaping, and with having mentioned above, by the same approach, the test piece cut

down from this invention steel plate and the steel plate for a comparison was pushed with the male dice 9 and the female dice 11, and, subsequently to the upper part, was drawn out. Thus, JIS after carrying out the seal of the edge section of the drawn-out test piece with a tar epoxy coating Z The salt spray test based on 2371 was performed for 240 hours, the incidence rate of white rust was investigated, and this estimated the corrosion resistance after shaping. The valuation basis is as follows.

[0166]

O 5% or more of rates of less than 5% [of :rates of white rust area] O:white rust area, 10% or more of rates of less than 10%O-:white rust area, 25% or more of rates of less than 25%** :white rust area, less than [50%] x : 50% or more of rates of white rust area, 100% or less [a table 1]

表 1

No.	めっき鋼板	付着量(g/m ²)
1	電気亜鉛めっき鋼板	20
2	熔融亜鉛めっき鋼板	60
3	合金化熔融亜鉛めっき鋼板 (Fe10mass%)	60
4	Zn-Ni 合金めっき鋼板 (Ni12mass%)	20
5	Zn-Co 合金めっき鋼板 (Co0.5mass%)	20
6	Zn-Cr 合金めっき鋼板 (Cr12mass%)	20
7	熔融 Zn-Al 合金めっき鋼板 (Al55mass%)	90
8	熔融 Zn-5mass%Al-0.5mass%Mg 合金めっき鋼板	90
9	電気 Zn-SiO ₂ 分散めっき鋼板	20
10	熔融アルミニウムめっき鋼板 (Al-Si 合金:Si6%)	60
11	電気 Al-Mn 合金めっき (Mn30%)	40
12	電気アルミニウムめっき	40
13	Zn-Al-Mg 合金めっき鋼板 (Al6mass%, Mg3mass%)	120
14	熔融 Zn-Mg 合金めっき (Mg0.5%)	150

[0167]

[A table 2]

表 2

No.	水性エポキシ樹脂分散液
1	製造例 2 の水性エポキシ樹脂分散液 E1
2	製造例 3 の水性エポキシ樹脂分散液 E2

[0168]

[A table 3]

表 3

No.	シランカップリング剤種	製品名
1	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	信越化学社製 KBE-903
2	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	信越化学社製 KBM-903
3	N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン	信越化学社製 KBM-602
4	N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	信越化学社製 KBM-603
5	N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメエキシシラン	信越化学社製 KBE-603
6	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	信越化学社製 KBM-403
7	γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン	信越化学社製 KBE-402
8	γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン	信越化学社製 KBE-403

[0169]

[A table 4]

表 4

No.	
1	リン酸
2	ヘキサフルオロけい酸(ケイフッ酸): H_2SiF_6
3	ヘキサフルオロチタン酸: H_2TiF_6
4	ヘキサフルオロジルコン酸: H_2ZrF_6

[0170]

[A table 5]

表 5

No.	水溶性リン酸化合物	[カチオン]/[P_2O_5] (モル比)
1	リン酸 Al	0.90
2	リン酸 Sn	0.76
3	リン酸 Mg	0.97
4	リン酸 Ni	0.82

[0171]

[A table 6]

表 6

No.	無機微粒子
1	カルシウムイオン交換シリカ
2	コロイダルシリカ
3	ヒュームドシリカ
4	トリポリリン酸二水素アルミニウム
5	リンモリブデン酸アルミニウム
6	テトラエチルチウラムジスルフィド

[0172]

[A table 7]

表 7

No.	種類	品名
1	ポリエチレンワックス	日本精煉(株)製 LUVAX1151

[0173]

[A table 8]

表 8

	含有量(質量部)							
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
芳香族ポリエステル (AR)	915	1255	915	1255	1830	2510	1830	2510
脂肪族ポリエステル (AL)	915	1255	915	1255	-	-	-	-
シクロヘキサノン	940	1200	920	1200	940	1200	920	1200
1,4-ブタンジオール	28	-	28	-	28	-	28	-
ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート	313	313	-	-	313	313	-	-
イソホロンジイソシアネート	-	-	278	278	-	-	278	278
ジブチルチンラウレート	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
1,3-ブタンジオール	10	10	10	10	10	10	10	10
シクロヘキサノン	4150	5400	4100	5300	4150	5400	4100	6300
不揮発分 (%)	30	30	30	30	30	30	30	30
粘度 (cps)	1400	270	630	320	250	1290	220	550
ガラス転移温度 (°C)	14	22	17	25	64	83	73	87

[0174]

[A table 9]

表 9

	樹脂およびその組合せ	配合比
A	No. 1 + No. 5	8 : 2
B	No. 1 + No. 6	8 : 2
C	No. 1 + No. 7	8 : 2
D	No. 1 + No. 8	8 : 2
E	No. 2 + No. 8	8 : 2
F	No. 3 + No. 8	8 : 2
G	No. 4 + No. 8	8 : 2
H	No. 1 + No. 8	9 : 1
I	No. 1 + No. 8	1 : 9
J	アミノ樹脂硬化ビスフェノールA型エポキシ	—
K	アクリルエマルジョン	—
L	No. 1	—
M	No. 8	—

[0175]

[A table 10]

表 10

	固形潤滑剤	融点 (°C)	分子量
a	ポリエチレン樹脂	105	1500
b	ポリエチレン樹脂	115	3000
c	ポリエチレン樹脂	133	10000
d	飽和炭化水素化合物	58	—
e	ポリ四フッ化エチレン	325	—
f	二硫化モリブデン	—	—

[0176]

[A table 11]

表 11

下層

	実施例/ 比較例	No.	めっき 種類 表 1	水分散性樹脂		シラン カップリング剤		リン酸 or ヘキサ フルオロ金属酸		水溶性リン酸塩		非クロム系防錆 添加剤		潤滑剤		付着量 (μm)	焼付け 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
				種類 表 2	質量部	種類 表 3	質量部	種類 表 4	質量部	種類 表 5	質量部	種類 表 6	質量部	種類 表 7	質量部		
比較例	1	1	1	—	—	1	25	1	40	—	—	—	—	—	—	0.5	140
比較例	2	1	1	1	100	—	—	1	40	—	—	—	—	—	—	0.5	140
実施例	3	1	1	1	100	1	5	1	40	—	—	—	—	—	—	0.5	140
実施例	4	1	1	1	100	1	25	1	40	—	—	—	—	—	—	0.5	140
実施例	5	1	1	1	100	1	50	1	40	—	—	—	—	—	—	0.5	140
実施例	6	1	1	1	100	1	100	1	40	—	—	—	—	—	—	0.5	140
実施例	7	1	1	1	100	1	300	1	40	—	—	—	—	—	—	0.5	140
比較例	8	1	1	1	100	1	25	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	140
実施例	9	1	1	1	100	1	25	1	1	—	—	—	—	—	—	0.5	140
実施例	10	1	1	1	100	1	25	1	5	—	—	—	—	—	—	0.5	140
実施例	11	1	1	1	100	1	25	1	20	—	—	—	—	—	—	0.5	140
実施例	12	1	1	1	100	1	25	1	40	—	—	—	—	—	—	0.5	140
実施例	13	1	1	1	100	1	25	1	100	—	—	—	—	—	—	0.5	140
実施例	14	1	1	1	100	1	25	1	40	1	0.5	—	—	—	—	0.5	140
実施例	15	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	—	—	—	—	0.5	140
実施例	16	1	1	1	100	1	25	1	40	1	10	—	—	—	—	0.5	140
実施例	17	1	1	1	100	1	25	1	40	1	30	—	—	—	—	0.5	140
実施例	18	1	1	1	100	1	25	1	40	1	50	—	—	—	—	0.5	140
実施例	19	1	1	1	100	1	25	1	40	1	80	—	—	—	—	0.5	140
実施例	20	1	1	1	100	1	25	1	40	1	0	1	0.5	—	—	0.5	140
実施例	21	1	1	1	100	1	25	1	40	1	0	1	10	—	—	0.5	140
実施例	22	1	1	1	100	1	25	1	40	1	0	1	30	—	—	0.5	140
実施例	23	1	1	1	100	1	25	1	40	1	0	1	70	—	—	0.5	140

[0177]

[A table 12]

表 12

上層												性能			
実施例/ 比較例	No.	樹脂	溶剤		防錆顔料		付着量 (μm)	潤滑性		プレス 成形性	成形後 外観	成形後 耐食性			
			種類	含有量 (質量部)	種類	含有量		20℃	150℃						
比較例	1	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	×			
比較例	2	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	×			
実施例	3	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○			
実施例	4	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎			
実施例	5	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎			
実施例	6	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○			
実施例	7	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	△			
比較例	8	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	△			
実施例	9	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○			
実施例	10	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎			
実施例	11	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎			
実施例	12	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎			
実施例	13	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	△			
実施例	14	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎			
実施例	15	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎			
実施例	16	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎			
実施例	17	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎			
実施例	18	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○			
実施例	19	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	△			
実施例	20	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎			
実施例	21	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎			
実施例	22	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○			
実施例	23	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎			

[0178]

[A table 13]

表 13

	実施例/ 比較例	No.	めっき 種類 表1	水分散性樹脂		シリラン カップリング剤		リン酸 α -ヘキサ フルオロ金鹽		水溶性リン酸塩		非クロム系防錆 添加剤		潤滑剤		付着量 (μm)	焼付け 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
				種類 表2	質量部	種類 表3	質量部	種類 表4	質量部	種類 表5	質量部	種類 表6	質量部	種類 表7	質量部		
実施例	比較例	24	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	0.5	—	—	0.5	140
実施例	比較例	25	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	比較例	26	1	1	100	1	25	1	40	1	10	1	10	—	—	0.5	140
実施例	比較例	27	1	1	100	1	25	1	40	1	10	1	30	—	—	0.5	140
実施例	比較例	28	1	1	100	1	25	1	40	1	50	1	0.5	—	—	0.5	140
実施例	比較例	29	1	1	100	1	25	1	40	1	50	1	30	—	—	0.5	140
実施例	比較例	30	1	1	100	1	25	1	40	1	100	1	50	—	—	0.5	140
実施例	比較例	31	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	1	0.5	140
比較例	比較例	35	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.005	140
実施例	比較例	36	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.01	140
実施例	比較例	37	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.1	140
実施例	比較例	38	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	比較例	39	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	2.0	140
比較例	比較例	40	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	5.0	140
比較例	比較例	42	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	25
実施例	比較例	43	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	50
実施例	比較例	44	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	100
実施例	比較例	45	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	200
実施例	比較例	46	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	250
実施例	比較例	47	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	300
比較例	比較例	48	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	350
実施例	比較例	49	2	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	比較例	50	3	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140

[0179]

[A table 14]

表 14

		上層					性能					
実施例/ 比較例	No.	樹脂	潤滑剤		防錆顔料		付着量 (μm)	潤滑性		プレス 成形性	成形後 外観	成形後 耐食性
			種類	含有量 (質量部)	種類	含有量		20℃	150℃			
実施例	24	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	25	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	26	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	27	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○
実施例	28	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○
実施例	29	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○
実施例	30	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	△
実施例	31	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
比較例	35	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	×
実施例	36	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○
実施例	37	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	38	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	39	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
比較例	40	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	△	◎
比較例	42	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	×
実施例	43	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○
実施例	44	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	45	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	46	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	47	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○
比較例	48	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	△
実施例	49	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	50	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎

[0180]

[A table 15]

表 15

下層																	
	実施例/ 比較例	No.	めっき 種類 表1	水分散性樹脂		シラン カップリング剤		リン酸 α ヘキサ フルオロ金属酸		水溶性リン酸塩		非クロム系防錆 添加剤		潤滑剤		付着量 (μm)	焼付け 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
				種類 表2	質量部	種類 表3	質量部	種類 表4	質量部	種類 表5	質量部	種類 表6	質量部	種類 表7	質量部		
	実施例	51	4	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	52	5	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	53	6	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	54	7	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	55	8	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	56	9	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	57	10	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	58	11	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	59	12	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	60	13	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	61	14	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	比較例	65	1	2	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	66	1	1	100	2	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	67	1	1	100	3	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	68	1	1	100	4	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	69	1	1	100	5	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	70	1	1	100	6	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	71	1	1	100	7	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	72	1	1	100	8	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	73	1	1	100	1	25	2	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140

[0181]

[A table 16]

表 16

		上層						性能				
		樹脂	潤滑剤		防錆顔料		付着量 (μm)	潤滑性		プレス 成形性	成形後 外観	成形後 耐食性
			種類	含有量 (質量部)	種類	含有量		20℃	150℃			
実施例/ 比較例	No.											
実施例	51	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	52	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	53	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	54	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	55	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	56	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	57	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	58	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	59	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	60	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	61	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
比較例	65	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	△
実施例	66	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	67	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	68	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	69	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	70	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○
実施例	71	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○
実施例	72	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○
実施例	73	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○

[0182]

[A table 17]

表 17
下層

	No.	めっき 種類 表 1	水分散性樹脂		シラン カップリング剤		リン酸 α -ヘキサ フルオロ金属酸		水溶性リン酸塩		非クロム系防錆 添加剤		潤滑剤		付着量 (μm)	焼付け 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
			種類 表 2	質量部	種類 表 3	質量部	種類 表 4	質量部	種類 表 5	質量部	種類 表 6	質量部	種類 表 7	質量部		
実施例/ 比較例																
実施例	74	1	1	100	1	25	3	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	75	1	1	100	1	25	4	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	76	1	1	100	1	25	1	40	2	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	77	1	1	100	1	25	1	40	3	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	78	1	1	100	1	25	1	40	4	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	79	1	1	100	1	25	1	40	1	5	2	10	—	—	0.5	140
実施例	80	1	1	100	1	25	1	40	1	5	3	10	—	—	0.5	140
実施例	81	1	1	100	1	25	1	40	1	5	4	10	—	—	0.5	140
実施例	82	1	1	100	1	25	1	40	1	5	5	10	—	—	0.5	140
実施例	83	1	1	100	1	25	1	40	1	5	6	10	—	—	0.5	140
実施例	86	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	87	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	88	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	89	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	90	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	91	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	92	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	93	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	94	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	95	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	96	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	97	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140

[0183]

[A table 18]

表 18

実施例/比較例			上層					性能					
			樹脂	潤滑剤		防錆顔料		付着量 (μm)	潤滑性		プレス 成形性	成形後 外観	成形後 耐食性
				種類	含有量 (質量部)	種類	含有量		20℃	150℃			
実施例	74	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	75	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○	
実施例	76	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	77	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○	
実施例	78	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	79	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○	
実施例	80	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○	
実施例	81	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	82	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○	
実施例	83	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	86	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	87	B	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○	
実施例	88	C	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	89	D	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○	
実施例	90	E	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○	
実施例	91	F	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	92	G	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	93	H	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	94	I	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	95	A	b	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	96	A	a	5	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	97	A	a	30	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	

[0184]

[A table 19]

表 19

下層

	実施例/ 比較例	No.	めっき 種類 表 1	水分散性樹脂		シラン カップリング剤		リン酸 or ヘキサ フルオロ金属酸		水溶性リン酸塩		非クロム系防錆 添加剤		潤滑剤		付着量 (μm)	焼付け 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
				種類 2	質量部	種類 表 3	質量部	種類 表 4	質量部	種類 表 5	質量部	種類 表 6	質量部	種類 表 7	質量部		
実施例	98	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	99	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	100	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	101	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
比較例	102	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
比較例	103	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
比較例	104	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
比較例	105	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
比較例	106	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	40	0.5	140
比較例	107	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	40	0.5	140
比較例	108	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
比較例	109	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
比較例	110	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
比較例	111	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
比較例	112	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
比較例	113	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
比較例	114	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
比較例	115	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
比較例	116	1	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140

[0185]

[A table 20]

表 20

実施例/ 比較例	No.	上層					性能				
		樹脂	潤滑剤		防錆顔料	付着量 (μm)	潤滑性		プレス 成形性	成形後 外観	成形後 耐食性
			種類	含有量 (質量部)			20°C	150°C			
実施例	98	A	a	10	シリカ	5	○	○	○	◎	◎
実施例	99	A	a	10	シリカ	20	○	○	○	◎	◎
実施例	100	A	a	10	シリカ	10	○	○	○	◎	○
実施例	101	A	a	10	シリカ	10	○	○	○	◎	◎
比較例	102	J	a	10	シリカ	10	△	△	△	◎	◎
比較例	103	K	a	10	シリカ	10	△	△	△	◎	◎
比較例	104	L	a	10	シリカ	10	○	○	○	◎	◎
比較例	105	M	a	10	シリカ	10	△	○	○	◎	◎
比較例	106	* プレス・油					△	△	△	×	×
比較例	107	なし					×	×	×	×	×
比較例	108	A	c	10	シリカ	10	△	△	△	△	△
比較例	109	A	d	10	シリカ	10	○	△	○	△	○
比較例	110	A	w	10	シリカ	10	△	△	△	○	○
比較例	111	A	f	10	シリカ	10	×	△	×	×	×
比較例	112	A	a	0.5	シリカ	10	△	△	△	△	△
比較例	113	A	a	50	シリカ	10	△	○	○	△	△
比較例	114	A	a	10	シリカ	2	○	○	○	◎	△
比較例	115	A	a	10	シリカ	40	△	○	△	△	△
比較例	116	A	a	10	シリカ	10	△	△	△	×	×

[Translation done.]

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L5: Entry 3 of 3

File: DWPI

Aug 27, 2003

DERWENT-ACC-NO: 2004-307595

DERWENT-WEEK: 200429

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Surface-treated steel sheet with good press-forming properties and corrosion resistance without heavy metal containing epoxy-resin, silane, phosphoric or hexafluorometal acid, etc.

PATENT-ASSIGNEE: KAWASAKI STEEL CORP (KAWI)

PRIORITY-DATA: 2002JP-0038985 (February 15, 2002)

[Search Selected](#)

[Search ALL](#)

[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 2003239081 A	August 27, 2003		034	C23C028/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP2003239081A	February 15, 2002	2002JP-0038985	

INT-CL (IPC): B05D 5/00; C23C 22/07; C23C 22/34; C23C 28/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003239081A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A surface-treated steel sheet with good press-forming properties and corrosion resistance has a film of a first surface treatment film (I) and a second surface treatment film (II) whose total thickness after drying are 5 microns or less. Film (I) contains an aqueous epoxy-resin dispersion liquid, a silane coupling agent and phosphoric acid and/or hexafluorometallic acid. Film (II) contains (solid content) 100 mass parts of 2 or more solvent type thermosetting resins with different glass transition temperatures; 1 to 30 mass parts of polyethylene resin with melting point below 130 deg. as a solid lubricant; and 3 to 30 mass parts of non-chromium type rust-proofing additive. Each of the different solvent-type thermosetting resins comprises 2 or more hydroxy-containing urethane prepolymers with different glass transition temperatures, consisting of at least 1 polyol, isocyanate compound and dihydric alcohol; and at least one amino resin and block polyisocyanate compound as hardener. DETAILED DESCRIPTION - A surface-treated steel sheet with good press-forming properties and corrosion resistance has a film of a first surface treatment film (I) and a second surface treatment film (II) whose total thickness after drying are 5 microns or less. Film (I) is formed by applying a composition of (a) an aqueous epoxy-resin dispersion liquid, (b) a silane coupling agent and (c) phosphoric acid and/or hexafluorometallic acid, to the surface of a zinc-based plated steel plate or an aluminium plated steel plate; and

drying to give a film with thickness 0.01 -2 micrometers. Film (II) is formed by a applying a coating agent (III) to the film (I), and heat-hardening to give a film of 0.1 - 5 micrometers. (II) contains (solid content) (d) 100 mass parts of 2 or more solvent type thermosetting resins with different glass transition temperatures; (e) 1 to 30 mass parts of polyethylene resin with melting point below 130 deg. as a solid lubricant; and (f) 3 to 30 mass parts of non-chromium type rust-proofing additive. Each of the different solvent-type thermosetting resins (d) comprises (E) 2 or more hydroxy-containing urethane prepolymers with different glass transition temperatures, consisting of at least 1 polyol (g), isocyanate compound (h) and dihydric alcohol (i); and (F) at least one amino resin and block polyisocyanate compound as hardener. (a) is formed by dispersing an polyalkylene-glycol modified epoxy resin obtained by reacting a polyalkylene glycol (A) of number average molecular weight Mn of 400-20000, a bisphenol-type epoxy resin, a compound containing an active hydrogen, and a polyisocyanate compound; an epoxy group -containing resin (B) other than (A); a hydrazine derivative (C) which has an active hydrogen; and optionally an active hydrogen compound (D) other than (C). (g) is a polyether polyol, polyester polyol, or polyether polyester polyol.

An INDEPENDENT CLAIM is made for a method of surface-treating a sheet as above.

USE - The steel is used for motor vehicles, household electric appliances, and building materials.

ADVANTAGE - The sheet has good press-forming properties and corrosion resistance, even without heavy metals, such as chromium, and without applying a lubricating oil etc. on the surface. So it is safe during processing and use.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003239081A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/2

DERWENT-CLASS: A28 A82 E13 E37 G02 M14 P42

CPI-CODES: A05-A01E4; A08-M01D; A12-B04C; E05-E; E05-F01; E07-H; E10-A04A; E10-A14B; E10-E04H; E10-F02A1; E10-F02A3; E31-B03C; E31-P03; E35-Q; G02-A05E; M14-D; M14-K;

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L5: Entry 1 of 3

File: JPAB

Aug. 27, 2003

PUB-NO: JP02003239081A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003239081 A

TITLE: SURFACE TREATED STEEL SHEET HAVING EXCELLENT PRESS FORMABILITY AND CORROSION RESISTANCE

PUBN-DATE: August 27, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TANAKA, YUICHIRO

MIYOSHI, TATSUYA

KAWADA, AKIRA

OKAI, KAZUHISA

MATSUZAKI, AKIRA

YOSHIMI, NAOTO

KUBOTA, TAKAHIRO

YAMASHITA, MASAOKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

JFE STEEL KK

APPL-NO: JP2002038985

APPL-DATE: February 15, 2002

INT-CL (IPC): C23C 28/00; B05D 5/00; C23C 22/07; C23C 22/34

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface treated steel sheet which is safe when treated treating and used, and has excellent press formability and corrosion resistance.

SOLUTION: In the surface treated steel sheet having excellent press formability and corrosion resistance, the surface of a galvanized steel sheet or an aluminum based plated steel sheet is provided with a surface treatment film layer consisting of a surface treatment composition (I) containing (a) a water based epoxy resin dispersion solution obtained by dispersing a resin obtained by reacting a specific polyalkylene glycol modified epoxy resin (A), an epoxy radical-containing resin (B) other than (A), an active hydrogen- containing hydrazine derivative (C), and, if required, an active hydrogen- containing compound (D) other than (C) into water, (b) a silane coupling agent, and (c) phosphoric acid and/or hexafluoro metal acid. The upper layer thereof is further provided with a resin film (II) consisting of (d) two or more kinds of solvent based thermosetting resins having different specific glass-transition temperatures, (e) a polyethylene resin as a solid lubricant, and (f) a nonchromic rust preventive additive.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-239081

(P2003-239081A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 3 C 28/00		C 2 3 C 28/00	A 4 D 0 7 5
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00	B 4 K 0 2 6
C 2 3 C 22/07		C 2 3 C 22/07	4 K 0 4 4
22/34		22/34	

審査請求 有 請求項の数30 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2002-38985(P2002-38985)

(22) 出願日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(71) 出願人 000001258

J F E スチール株式会社

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号

(72) 発明者 田中 勇一郎

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72) 発明者 三好 達也

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プレス成形性と耐食性に優れた表面処理鋼板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 処理並びに使用過程において安全であり、かつ、プレス成形性と耐食性に優れた表面処理鋼板を提供すること。

【解決手段】 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、(a) 特定のポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂 (A) と、(A) 以外のエポキシ基含有樹脂 (B) と、活性水素を有するヒドラジン誘導体 (C) と、必要に応じて (C) 以外の活性水素含有化合物 (D) とを反応させることにより得られる樹脂を水中に分散してなる水性エポキシ樹脂分散液と、(b) シランカップリング剤と、(c) リン酸及び／又はヘキサフルオロ金属酸と、を含有する表面処理組成物 (I) からなる表面処理皮膜層を有し、さらにその上層に、(d) 特定のガラス転移温度の異なる2種以上の溶剤系熱硬化型樹脂、(e) 固形潤滑剤としてのポリエチレン樹脂、および (f) 非クロム系防錆添加剤、からなる樹脂皮膜 (II) を有する、プレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、

(a) 数平均分子量400～20,000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物及びポリイソシアネート化合物を反応して得られるポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)と、必要に応じて(C)以外の活性水素含有化合物(D)とを反応させることにより得られる樹脂を水中に分散してなる水性エポキシ樹脂分散液と、

(b) シランカップリング剤と、

(c) リン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸と、を含有する表面処理組成物(I)を塗布し、乾燥することにより形成された皮膜厚が0.01μm～2μmの表面処理皮膜層を有し、さらにその上層に、下記成分

(d)、(e)及び(f)を含有する塗料(III)を塗布し、加熱硬化させることにより形成された皮膜厚が0.1μm以上5μm未満の樹脂皮膜(II)を有し、前記樹脂皮膜(II)は固形分換算で下記成分(d)、

(e)及び(f)を

(d) ガラス転移温度の異なる2種以上の溶剤系熱硬化型樹脂：100質量部

(e) 固形潤滑剤としての130℃以下の融点を有するポリエチレン樹脂：1～30質量部

(f) 非クロム系防錆添加剤：3～30質量部の割合で含有し、そして、前記ガラス転移温度の異なる2種以上の溶剤系熱硬化型樹脂の各々は、

(E) 下記からなる、ガラス転移温度の異なる2種以上の水酸基含有ウレタンプレポリマー、

(g) ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリエステルポリオールからなる群から選ばれた少なくとも1種のポリオール、

(h) イソシアネート化合物、および、

(i) 2価のアルコール、および(F) 硬化剤としてのブロックポリイソシアネート化合物およびアミノ樹脂の内の少なくとも1種、からなり、

さらに表面処理組成物(I)の乾燥後皮膜と樹脂皮膜(II)の合計皮膜厚が、5μm以下であることを特徴とする、プレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【請求項2】 前記エポキシ基含有樹脂(B)が数平均分子量1500～10000、及びエポキシ当量150～5000のビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを特徴とする、請求項1に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【請求項3】 前記水性エポキシ樹脂分散液(a)がさらに、水酸基と架橋する基を有する硬化剤を含有することを特徴とする、請求項1または2に記載のプレス成形

性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【請求項4】 表面処理組成物(I)が、シランカップリング剤を水分散性樹脂の固形分100質量部に対して1～200質量部、リン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸を水分散性樹脂の固形分100質量部に対して、0.1～80質量部含有することを特徴とする、請求項1乃至3のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【請求項5】 表面処理組成物(I)がさらに、水溶性リン酸塩を、水分散性樹脂の固形分100質量部に対して固形分で0.1～60質量部含有することを特徴とする、請求項1乃至4のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【請求項6】 表面処理組成物(I)が、水溶性リン酸塩として、カチオン成分とP₂O₅成分のモル比[カチオン]/[P₂O₅]が0.4～1.0であって、且つカチオン種がMn、Mg、Al、Niの中から選ばれる1種以上である水溶性リン酸塩を含有することを特徴とする、請求項5に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【請求項7】 表面処理組成物(I)がさらに、非クロム系防錆添加剤を、水分散性樹脂の固形分100質量部に対して固形分で0.1～50質量部含有することを特徴とする、請求項1乃至6のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【請求項8】 表面処理組成物(I)および／または樹脂皮膜(II)に添加する非クロム系防錆添加剤として、下記(e1)～(e5)の群の中から選ばれる少なくとも一つ以上を含有することを特徴とする、請求項7に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板；
(e1) 酸化ケイ素
(e2) カルシウムおよび／またはカルシウム化合物
(e3) 難溶性リン酸化合物
(e4) モリブデン酸化合物
(e5) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種又は2種以上の、S原子を含有する有機化合物。

【請求項9】 表面処理組成物(I)が、シランカップリング剤として、反応性官能基としてアミノ基を有するシランカップリング剤の少なくとも1種を含有することを特徴とする、請求項1乃至8のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【請求項10】 表面処理組成物(I)が、ヘキサフルオロ金属酸としてTi、Si、Zrの中から選ばれる1種又は2種以上の元素を含むヘキサフルオロ金属酸の少なくとも1種を含有することを特徴とする、請求項1乃至9のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【請求項11】 表面処理組成物(I)が、(c)の成分としてリン酸を含有し、さらに水溶性リン酸塩として

第一リン酸アルミニウムを含有し、非クロム系防錆添加剤としてカルシウムイオン交換シリカを含有することを特徴とする、請求項7乃至10のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【請求項12】 樹脂皮膜(II)に、非クロム系防錆添加剤としてカルシウムイオン交換シリカを含有することを特徴とする、請求項8に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【請求項13】 前記樹脂皮膜(II)で用いるガラス転移温度の異なる2種以上の水酸基含有ウレタンプレポリマーは、硬化後のガラス転移温度が50℃以下である、1種又は2種以上の低ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂、および、硬化後のガラス転移温度が50℃超である、1種又は2種以上の高ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂からなる、請求項1記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【請求項14】 前記低ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂と、前記高ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂との配合質量比が、9:1〜1:9の範囲内である、請求項13記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面

【請求項15】 前記固形潤滑剤としてのポリエチレン樹脂は、90〜130℃の融点を有し、そして、5000以下の数平均分子量を有している、請求項1記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【請求項16】 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、

(a) 数平均分子量400〜20,000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物及びポリイソシアネート化合物を反応して得られるポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)と、必要に応じて(C)以外の活性水素含有化合物(D)とを反応させることにより得られる樹脂を水中に分散してなる水性エポキシ樹脂分散液と、

(b) シラックカップリング剤と、

(c) リン酸および/またはヘキサフルオロ金属酸と、を含有し、pHが0.5〜6に調整された表面処理組成物(I)を塗布し、水洗することなく30℃〜300℃の到達板温で加熱乾燥することにより皮膜厚が0.01〜2μmの表面処理皮膜を形成する工程と、前記工程により形成された表面処理皮膜の上層に、下記成分

(d)、(e)及び(f)を含有する塗料(III)を塗布し、水洗することなく150℃〜270℃の到達板温で加熱乾燥することにより、皮膜厚0.1以上5μm未満の樹脂皮膜(II)を形成する工程とを具備し、該樹脂皮膜(II)は、固形分換算で下記成分(d)、(e)及び(f)を

(d) ガラス転移温度の異なる2種以上の溶剤系熱硬化

型樹脂:100質量部

(e) 固形潤滑剤としての130℃以下の融点を有するポリエチレン樹脂:1〜30質量部

(f) 非クロム系防錆添加剤:3〜30質量部の割合で含有し、そして、前記ガラス転移温度の異なる2種以上の溶剤系熱硬化型樹脂の各々は、

(E) 下記からなる、ガラス転移温度の異なる2種以上の水酸基含有ウレタンプレポリマー、(g) ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリエステルポリオールからなる群から選ばれた少なくとも1種のポリオール、(h) イソシアネート化合物、および、(i) 2価のアルコール、

および(F) 硬化剤としてのブロックポリイソシアネート化合物およびアミノ樹脂の内の少なくとも1種、からなる、プレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【請求項17】 エポキシ基含有樹脂(B)が数平均分子量1500〜10000、及びエポキシ当量150〜5000のビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを特徴とする、請求項16に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【請求項18】 水性エポキシ樹脂分散液(a)がさらに、水酸基と架橋する基を有する硬化剤を含有することを特徴とする、請求項16または17に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【請求項19】 表面処理組成物(I)が、シラックカップリング剤を水分散性樹脂の固形分100質量部に対して1〜200質量部、リン酸および/またはヘキサフルオロ金属酸を水分散性樹脂および/または水溶性樹脂の固形分100質量部に対して、0.1〜80質量部含有することを特徴とする、請求項16乃至18のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【請求項20】 表面処理組成物(I)がさらに、水溶性リン酸塩を、水分散性樹脂の固形分100質量部に対して固形分で0.1〜60質量部含有することを特徴とする、請求項16乃至19のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【請求項21】 表面処理組成物(I)が水溶性リン酸塩として、カチオン成分とP₂O₅成分のモル比[カチオン]/[P₂O₅]が0.4〜1.0であって、且つカチオン種がMn、Mg、Al、Niの中から選ばれる1種又は2種以上である水溶性リン酸塩を含有することを特徴とする、請求項20に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【請求項22】 表面処理組成物(I)がさらに、非クロム系防錆添加剤を、水分散性樹脂の固形分100質量部に対して固形分で0.1〜50質量部含有することを特徴とする、請求項16乃至21のいずれか1項に記載

10

20

30

40

50

のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【請求項23】 表面処理組成物(I)および/または樹脂皮膜(II)に添加する、非クロム系防錆添加剤として、下記(e1)~(e5)の群の中から選ばれる一つ以上の防錆添加剤を含有することを特徴とする、請求項22に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法；

(e1) 酸化ケイ素

(e2) カルシウムおよび/またはカルシウム化合物

(e3) 難溶性リン酸化合物

(e4) モリブデン酸化合物

(e5) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種又は2種以上の、S原子を含有する有機化合物。

【請求項24】 表面処理組成物が、シランカップリング剤として、反応性官能基としてアミノ基を有するシランカップリング剤の少なくとも1種を含有することを特徴とする、請求項16乃至23のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【請求項25】 表面処理組成物が、ヘキサフルオロ金属酸としてTi、Si、Zrの中から選ばれる1種又は2種以上の元素を含むヘキサフルオロ金属酸の少なくとも1種を含有することを特徴とする、請求項16乃至24のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【請求項26】 表面処理組成物が、(c)の成分としてリン酸を含有し、さらに水溶性リン酸塩として第一リン酸アルミニウムを含有し、非クロム系防錆添加剤としてカルシウムイオン交換シリカを含有することを特徴とする、請求項22乃至25のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【請求項27】 樹脂皮膜(II)に、非クロム系防錆添加剤としてカルシウムイオン交換シリカを含有することを特徴とする、請求項23に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【請求項28】 塗料(III)で用いるガラス転移温度の異なる2種以上の水酸基含有ウレタンポリアマーは、硬化後のガラス転移温度が50℃以下である、1種又は2種以上の低ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂、および、硬化後のガラス転移温度が50℃超である、1種又は2種以上の高ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂からなる、請求項16に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【請求項29】 前記低ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂と、前記高ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂との配合質量比が、9:1~1:9の範囲内である、請求項28に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面

処理鋼板の製造方法。

【請求項30】 前記固形潤滑剤としてのポリエチレン樹脂は、90~130℃の融点を有し、そして、500.0以下の数平均分子量を有している、請求項16に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車、家電、建材用途に最適な表面処理鋼板であって、特に製造時および製品中にクロムなどの重金属を全く含まず、さらにその表面上に潤滑油などを塗布しなくても、優れたプレス成形性を有し、かつ、耐食性の良好な環境適応型表面処理鋼板およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】家電製品用鋼板、建材用鋼板、自動車用鋼板には、従来から亜鉛めっき鋼板またはアルミニウムめっき鋼板の表面に、耐食性(耐白錆性、耐赤錆性)を向上させる目的で、クロム酸、重クロム酸またはその塩類を主要成分とした処理液によるクロメート処理が施された鋼板が幅広く用いられている。このクロメート処理は耐食性に優れ且つ比較的簡単に行うことができる経済的な処理方法である。

【0003】クロメート処理は公害規制物質である6価クロムを使用するものであるが、この6価クロムは処理工程においてクローズドシステムで処理され、完全に還元、回収されて自然界に放出されていないこと、また、有機皮膜によるシーリング作用によってクロメート皮膜中からクロム溶出もほぼゼロにできることから、実質的には6価クロムによって環境や人体が汚染されることはない。しかしながら、最近の地球環境問題から、6価クロムを含めた重金属の使用を自主的に削減しようとする動きが高まりつつある。また廃棄製品のシュレッダーダストを投棄した場合に環境を汚染しないようにするため、製品中にできるだけ重金属をふくませない若しくはこれを削減しようとする動きも始まっている。

【0004】このようなことから、亜鉛めっき鋼板の白錆の発生を防止するためにクロメート処理によらない、処理技術、所謂クロムフリー技術が数多く提案されている。例えば、無機化合物、有機化合物、有機高分子材料、あるいはこれらを組み合わせた溶液を用い、浸漬、塗布、電解処理などの方法により薄膜を生成させる方法がある。具体的には、

(1) タンニン酸等の多価フェノールカルボン酸とシランカップリング剤を配合した処理液に浸漬、もしくは塗布により皮膜を形成する方法(例えば特開平7-216268号公報、特許第2968959号公報)。

(2) 有機樹脂にタンニン酸等の多価フェノールカルボン酸、あるいはリン酸化合物を配合した処理液から皮膜を形成する方法(例えば、特開平8-325760号公報、特開

2000-34578号公報や同2000-199076号公報、同2000-248380号公報)

(3) 有機樹脂とシランカップリング剤を配合した皮膜を塗布する方法(例えば特開平11-106945号公報、特開2000-319787号公報、同2000-248384号公報、同2000-178761号公報、同2000-199076号公報、同2001-11656号公報、同2000-281946号公報、同2000-14443号公報)などが知られている。

【0005】一方、亜鉛めっき鋼板などの表面処理鋼板は、自動車、家電、OA機器などの部品として使用する場合には、種々のプレス成形が施され、またモーターカバー、カートリッジ式タンクなどの材料として使用する場合には、絞り成形が施される。亜鉛めっき鋼板のプレス成形性を向上させるために、一般的にはその表面上に潤滑油や防錆油を塗布することが行われている。しかしながら潤滑油などの塗布は、製造工程を煩雑にし、かつ、作業環境を悪化させる。のみならず、潤滑油などを塗布してプレス成形した場合でも、成形条件が厳しい場合には、成形される亜鉛めっき鋼板にかじりが生じ、外観を低下させるばかりでなく、耐食性が劣化することがある。同様に亜鉛めっき鋼板表面にクロメート皮膜、または、クロメート皮膜および樹脂皮膜が形成されたクロメート処理亜鉛めっき鋼板は潤滑油を塗布、あるいは塗布しないでプレス成形を行うと、皮膜の剥離や剥離部分が黒く変色する黒化現象が発生し、成形部分の外観を著しく損なうばかりでなく、耐食性が劣化するという問題があった。さらに、クロムフリーの化成処理鋼板の場合は、耐食性はさらに低いものとなる。前記のような問題を解決し、その表面上に潤滑油などを塗布しなくても、優れたプレス成形性を有し、かつ、耐食性の良好な亜鉛めっき鋼板として、例えば(4)特許第2943472号公報に開示されているようにガラス転移点の異なる2種類のウレタンプレポリマーを用いた溶剤系熱硬化型樹脂と特定のポリエチレン系樹脂および防錆顔料からなる皮膜を、クロメート皮膜を形成した亜鉛めっき鋼板表面に形成したものが挙げられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記(1)の方法としては多価フェノールカルボン酸とシランカップリング剤、さらには金属イオンを配合した水溶液で処理したものがあ

る。そのような例の一つに特開平7-216268号公報が挙げられる。しかしながらこの処理方法では密着性は良好であるが十分な耐食性が得られないという欠点がある。耐食性の改善のためにタンニン酸と有機樹脂を組み合わせた上記(2)の方法があり、例えば、特開平8-325760号公報では多価フェノールカルボン酸と有機樹脂、金属イオンを配合した処理液が開示されている。また、特開2000-34578号公報では有機樹脂とリン酸化合物を添加した処理液に浸漬、もしくは塗布後、乾燥する方法がある。しかし、この多価フェノールカルボン酸や金属イ

オン、リン酸化合物によって形成される保護皮膜は耐食性の改善に寄与しているが、耐食性としてクロメート処理のような耐食性は得ることができない。
【0007】上記(3)の特開2000-319787号公報、同2000-248384号公報では有機樹脂とシランカップリング剤、さらにチオカルボニル化合物、リン酸化合物、バナジウム化合物による皮膜であるが、有機樹脂がポリウレタン、アクリルオレフィン樹脂では耐食性は十分ではない。また、特開2000-199076号公報6では酸変性エポキシ樹脂、同2000-178761号公報では水酸基、カルボキシル基、グリシジル基、リン酸基含有モノマーを共重合成分として含有する樹脂にシランカップリング剤、リン酸化合物を配合した皮膜であるが、このような有機樹脂を用いても優れた耐食性は得られない。さらに、特開平11-106945号公報のポリビニルフェノール誘導体とシランカップリング剤、リン酸等のエッチング剤を配合した皮膜においても十分な耐食性は得られない。特開2001-11656号公報では活性水素を有するヒドラジン誘導体を有機樹脂皮膜として被覆したものであるが、これは二層皮膜であるため製造工程が煩雑となり、またコストの観点からも好ましくない。特開2000-281946号公報では有機樹脂にエッチング剤、特開2000-14443号公報では有機樹脂にシランカップリング剤を配合した皮膜であるが、具体的な記載がなく耐食性も不十分である。

【0008】一方(4)特許第2943472号公報では亜鉛めっきの表層にクロメート皮膜を有するため、クロムを含有させないという目的を達し得ない。また、クロムフリーとするためにクロメート皮膜を省略した場合は、プレス成形性は良好であるが、耐食性が著しく劣るものとなるという問題がある。さらに前述のようなクロメート皮膜に代替する技術との組み合わせにおいても、クロメート皮膜の場合と同等足りえる耐食性は得られず、特にプレス成形により皮膜が損傷した部分においては耐食性の劣化が顕著となる問題がある。本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、処理並びに使用過程において安全であり、かつ、プレス成形性と耐食性に優れた表面処理鋼板を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために、めっき鋼板の腐食を抑制するための腐食抑制の原理について以下のような検討を行った。表面処理皮膜を形成した亜鉛めっき鋼板の腐食は以下の過程で進む。

【0010】(1) 表面処理皮膜中に腐食因子(酸素、水、塩素イオンなど)が浸入し、これらがめっき/表面処理皮膜界面に拡散する。

【0011】(2) めっき/表面処理皮膜界面において、以下の酸化還元反応により、亜鉛が溶解する。

【0012】

カソード反応: $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

アノード反応: $2Zn \rightarrow 2Zn^{2+} + 4e^-$

したがって、亜鉛めっき鋼板の耐食性向上には、上記(1)、(2)の両方の反応の進行を抑制することが不可欠であり、そのためには、

(i) 腐食因子の拡散障壁となる高バリア層

(ii) めっき皮膜表層を不活性化しためっき金属との反応層

を有する皮膜構成とすることが最も効果的である。

【0013】本発明はこのような皮膜構成を、従来技術のように高バリア層形成成分と反応層形成成分とを個別にコーティングすることにより形成した二層皮膜ではなく、1回のコーティングにより形成した単層皮膜内に実現させた皮膜を下層として形成すること、具体的には、下層皮膜の皮膜上部に上記(i)のバリア層を、皮膜下部に上記(ii)の反応層をそれぞれ構成させ、さらにその上層に潤滑性の優れる皮膜を形成することにより、両者の相乗効果によって顕著な成形後耐食性向上効果が得られることを見出した。下層として形成したこのような単層皮膜を擬似二層皮膜と定義する。

【0014】先ず、下層について検討を行った。本発明者らが鋭意検討を行った結果、上記のような擬似二層皮膜はエポキシ含有樹脂と活性水素補化合物との反応生成物であって、且つ活性水素含有化合物の1部又は全部が活性水素を有するヒドラジン誘導体である水分散性樹脂に、シランカップリング剤と特定の酸成分(リン酸および/又はヘキサフルオロ金属酸)を配合した表面処理組成物(I)を亜鉛めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に塗布し、乾燥することにより得られることが判った。

【0015】シランカップリング剤はこれまでも無機化合物と有機化合物との密着性を向上させる作用を有することは知られており、めっき金属と水分散性樹脂との密着性を高めることが可能である。このようなシランカップリング剤の既知の作用効果に対して、本発明の特徴は、表面処理組成物(I)に含まれる酸成分がめっき皮膜表面を活性化し、シランカップリング剤がこの活性化されためっき金属と皮膜形成樹脂の両方と化学結合することで、めっき金属と皮膜形成樹脂との極めて優れた密着性が得られることを見出した点にある。つまり、表面処理組成物(I)中にシランカップリング剤と特定の酸成分とを複合添加することによりシランカップリング剤を単独添加した場合に比べ、めっき金属と皮膜形成樹脂との密着性を格段に高めることができる。そして、このようにめっき金属と皮膜形成樹脂との密着性を高められることによりめっき金属の腐食の進行が抑制され、特に優れた耐食性が得られることが判った。

【0016】この理由としては、まず水溶液中で加水分解したシランカップリング剤がシラノール基($Si-OH$)を有しているため、酸成分により活性化されためっき金属表面に対するシランカップリング剤の水素結合的

な吸着作用が促進され、めっき金属表面にシランカップリング剤が濃化し、その後、乾燥することにより脱水縮合反応が起きて強固な化学結合となり、これが皮膜下部の前記(ii)の反応層(すなわち、めっき皮膜表層を不活性化するめっき金属との反応層)を形成するものと考えられる。またその結果皮膜上部には、水分散性樹脂および/または水溶性樹脂が濃化することになり、これが乾燥後に前記(i)のバリア層(すなわち、腐食因子の拡散障壁となる高度なバリア層)を形成するものと考えられる。

【0017】このような擬似二層皮膜の防食機構については必ずしも明らかではないが、上記(i)のバリア層はエポキシ基含有樹脂にヒドラジン誘導体を付与することによって緻密な有機高分子皮膜が形成され、腐食因子(酸素、水、塩素イオンなど)の透過を抑制すること、また、腐食反応によって溶出しためっき金属イオンを皮膜中のフリーのヒドラジン誘導体がトラップし、安定な不溶性キレート化合物層を形成することが考えられる。また、シランカップリング剤は酸成分によって活性化されためっき金属面と強固に結合し、めっき金属の溶解を抑制するとともに、皮膜形成樹脂とも結合することにより、さらなる緻密な表面処理皮膜が形成されるものと考えられる。

【0018】また、この表面処理組成物(I)中に水溶性リン酸塩や非クロム系防錆添加剤を配合することにより、さらに優れた耐食性が得られることが判った。これは水溶性リン酸塩も上記と同様に、その難溶性皮膜が腐食因子へのバリア性を発揮するとともに、溶出しためっき金属イオンをリン酸成分が捕捉し、めっき金属イオンとともに沈殿生成物を形成することが考えられる。また、非クロム系防錆添加剤は、腐食の起点での保護皮膜を形成するためにさらに優れた防食性能が得られる。実際には、これらの複合的な効果によって非常に優れた防食性能が得られる。

【0019】さらに亜鉛めっき鋼板表面に形成した前述した表面処理皮膜層の上層に、特定成分のガラス転移点の異なる2種以上の水酸基含有ウレタンポリマーと、ポリイソシアネート化合物およびアミノ樹脂の少なくとも1種とからなる複合熱架橋構造体をベースとし、固形潤滑剤として非クロム系防錆顔料とが、所定割合で配合された塗料を塗布し、加熱硬化させることにより樹脂皮膜層を形成することにより、プレス成形性に優れ、かつ、クロメート皮膜に匹敵する耐食性を得られることが判った。

【0020】本発明は、このような知見に基づきなされたもので、その特徴は以下のとおりである。

【0021】[1] 亜鉛めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、(a) 数平均分子量400~20,000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物及びポリイ

ソシアネート化合物を反応して得られるポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)と、必要に応じて(C)以外の活性水素含有化合物(D)とを反応させることにより得られる樹脂を水中に分散してなる水性エポキシ樹脂分散液と、

(b) シランカップリング剤と、(c) リン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸と、を含有する表面処理組成物(I)を塗布し、乾燥することにより形成された皮膜厚が0.01 μ m~2 μ mの表面処理皮膜層を有し、さらにその上層に、下記成分(d)、(e)及び(f)を含有する塗料(III)を塗布し、加熱硬化させることにより形成された皮膜厚が0.1 μ m以上5 μ m未満の樹脂皮膜(II)を有し、前記樹脂皮膜(II)は固形分換算で下記成分(d)、(e)及び(f)を(d)ガラス転移温度の異なる2種以上の溶剤系熱硬化型樹脂:100質量部(e)固形潤滑剤としての130℃以下の融点を有するポリエチレン樹脂:1~30質量部(f)非クロム系防錆添加剤:3~30質量部の割合で含有し、そして、前記ガラス転移温度の異なる2種以上の溶剤系熱硬化型樹脂の各々は、(E)下記からなる、ガラス転移温度の異なる2種以上の水酸基含有ウレタンプレポリマー、(g)ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリエステルポリオールからなる群から選ばれた少なくとも1種のポリオール、(h)イソシアネート化合物、および、(i)2価のアルコール、および(F)硬化剤としてのブロックポリイソシアネート化合物およびアミノ樹脂の内の少なくとも1種、からなり、さらに表面処理組成物(I)の乾燥後皮膜と樹脂皮膜(II)の合計皮膜厚が、5 μ m以下であることを特徴とする、プレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0022】[2] 前記エポキシ基含有樹脂(B)が数平均分子量1500~10000、及びエポキシ当量150~5000のビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを特徴とする、[1]に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0023】[3] 前記水性エポキシ樹脂分散液(a)がさらに、水酸基と架橋する基を有する硬化剤を含有することを特徴とする、[1]または[2]に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0024】[4] 表面処理組成物(I)が、シランカップリング剤を水分散性樹脂の固形分100質量部に対して1~200質量部、リン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸を水分散性樹脂の固形分100質量部に対して、0.1~80質量部含有することを特徴とする、[1]乃至[3]のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0025】[5] 表面処理組成物(I)がさらに、水溶性リン酸塩を、水分散性樹脂の固形分100質量部

に対して固形分で0.1~60質量部含有することを特徴とする、請求項[1]乃至[4]のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0026】[6] 表面処理組成物(I)が、水溶性リン酸塩として、カチオン成分とP₂O₅成分のモル比[カチオン]/[P₂O₅]が0.4~1.0であって、且つカチオン種がMn、Mg、Al、Niの中から選ばれる1種以上である水溶性リン酸塩を含有することを特徴とする、[5]に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0027】[7] 表面処理組成物(I)がさらに、非クロム系防錆添加剤を、水分散性樹脂の固形分100質量部に対して固形分で0.1~50質量部含有することを特徴とする、[1]乃至[6]のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0028】[8] 表面処理組成物(I)および／または樹脂皮膜(II)に添加する非クロム系防錆添加剤として、下記(e1)~(e5)の群の中から選ばれる少なくとも一つ以上を含有することを特徴とする、[7]に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板;

(e1) 酸化ケイ素

(e2) カルシウムおよび／またはカルシウム化合物

(e3) 難溶性リン酸化合物

(e4) モリブデン酸化合物

(e5) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種又は2種以上の、S原子を含有する有機化合物。

【0029】[9] 表面処理組成物(I)が、シランカップリング剤として、反応性官能基としてアミノ基を有するシランカップリング剤の少なくとも1種を含有することを特徴とする、[1]乃至[8]のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0030】[10] 表面処理組成物(I)が、ヘキサフルオロ金属酸としてTi、Si、Zrの中から選ばれる1種又は2種以上の元素を含むヘキサフルオロ金属酸の少なくとも1種を含有することを特徴とする、[1]乃至[9]のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0031】[11] 表面処理組成物(I)が、(c)の成分としてリン酸を含有し、さらに水溶性リン酸塩として第一リン酸アルミニウムを含有し、非クロム系防錆添加剤としてカルシウムイオン交換シリカを含有することを特徴とする、[7]乃至[10]のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0032】[12] 樹脂皮膜(II)に、非クロム系防錆添加剤としてカルシウムイオン交換シリカを含有す

ることを特徴とする、[8]に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0033】[13] 前記樹脂皮膜(II)で用いるガラス転移温度の異なる2種以上の水酸基含有ウレタンプレポリマーは、硬化後のガラス転移温度が50℃以下である、1種又は2種以上の低ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂、および、硬化後のガラス転移温度が50℃超である、1種又は2種以上の高ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂からなる、[1]に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0034】[14] 前記低ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂と、前記高ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂との配合質量比が、9:1~1:9の範囲内である、[13]に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0035】[15] 前記固形潤滑剤としてのポリエチレン樹脂は、90~130℃の融点を有し、そして、5000以下の数平均分子量を有している、[1]に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板。

【0036】[16] 亜鉛めっき鋼板またはアルミニウムめっき鋼板の表面に、(a)数平均分子量400~20,000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物及びポリイソシアネート化合物を反応して得られるポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)と、必要に応じて(C)以外の活性水素含有化合物(D)とを反応させることにより得られる樹脂を水中に分散してなる水性エポキシ樹脂分散液と、

(b)シランカップリング剤と、(c)リン酸および/またはヘキサフルオロ金属酸と、を含有し、pHが0.5~6に調整された表面処理組成物(I)を塗布し、水洗することなく30℃~300℃の到達板温で加熱乾燥することにより皮膜厚が0.01~2μmの表面処理皮膜を形成する工程と、前記工程により形成された表面処理皮膜の上層に、下記成分(d)、(e)及び(f)を含有する塗料(III)を塗布し、水洗することなく150℃~270℃の到達板温で加熱乾燥することにより、皮膜厚0.1以上5μm未満の樹脂皮膜(II)を形成する工程とを具備し、該樹脂皮膜(II)は、固形分換算で下記成分(d)、(e)及び(f)を

(d)ガラス転移温度の異なる2種以上の溶剤系熱硬化型樹脂:100質量部

(e)固形潤滑剤としての130℃以下の融点を有するポリエチレン樹脂:1~30質量部

(f)非クロム系防錆添加剤:3~30質量部の割合で含有し、そして、前記ガラス転移温度の異なる2種以上の溶剤系熱硬化型樹脂の各々は、(E)下記からなる、ガラス転移温度の異なる2種以上の水酸基含有ウレタンプレポリマー、(g)ポリエーテルポリオール、

ル、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリエステルポリオールからなる群から選ばれた少なくとも1種のポリオール、(h)イソシアネート化合物、および、(i)2価のアルコール、および(F)硬化剤としてのブロックポリイソシアネート化合物およびアミノ樹脂の内の少なくとも1種、からなる、プレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【0037】[17] エポキシ基含有樹脂(B)が数平均分子量1500~10000、及びエポキシ当量150~5000のビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを特徴とする、[16]に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【0038】[18] 水性エポキシ樹脂分散液(a)がさらに、水酸基と架橋する基を有する硬化剤を含有することを特徴とする、[16]または[17]に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【0039】[19] 表面処理組成物(I)が、シランカップリング剤を水分散性樹脂の固形分100質量部に対して1~200質量部、リン酸および/またはヘキサフルオロ金属酸を水分散性樹脂および/または水溶性樹脂の固形分100質量部に対して、0.1~80質量部含有することを特徴とする、[16]乃至[18]のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【0040】[20] 表面処理組成物(I)がさらに、水溶性リン酸塩を、水分散性樹脂の固形分100質量部に対して固形分で0.1~60質量部含有することを特徴とする、請求項[16]乃至[19]のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【0041】[21] 表面処理組成物(I)が水溶性リン酸塩として、カチオン成分とP₂O₅成分のモル比[カチオン]/[P₂O₅]が0.4~1.0であって、且つカチオン種がMn、Mg、Al、Niの中から選ばれる1種又は2種以上である水溶性リン酸塩を含有することを特徴とする、[20]に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【0042】[22] 表面処理組成物(I)がさらに、非クロム系防錆添加剤を、水分散性樹脂の固形分100質量部に対して固形分で0.1~50質量部含有することを特徴とする、[16]乃至[21]のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【0043】[23] 表面処理組成物(I)および/または樹脂皮膜(II)に添加する、非クロム系防錆添加剤として、下記(e1)~(e5)の群の中から選ばれる一つ以上の防錆添加剤を含有することを特徴とする、[22]に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法；

- (e1) 酸化ケイ素
- (e2) カルシウムおよび/またはカルシウム化合物
- (e3) 難溶性リン酸化合物
- (e4) モリブデン酸化合物
- (e5) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種又は2種以上の、S原子を含有する有機化合物。

【0044】[24] 表面処理組成物が、シランカップリング剤として、反応性官能基としてアミノ基を有するシランカップリング剤の少なくとも1種を含有することを特徴とする、[16]乃至[23]のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【0045】[25] 表面処理組成物が、ヘキサフルオロ金属酸としてTi、Si、Zrの中から選ばれる1種又は2種以上の元素を含むヘキサフルオロ金属酸の少なくとも1種を含有することを特徴とする、[16]乃至[24]のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【0046】[26] 表面処理組成物が、(c)の成分としてリン酸を含有し、さらに水溶性リン酸塩として第一リン酸アルミニウムを含有し、非クロム系防錆添加剤としてカルシウムイオン交換シリカを含有することを特徴とする、[22]乃至[25]のいずれか1項に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【0047】[27] 樹脂皮膜(II)に、非クロム系防錆添加剤としてカルシウムイオン交換シリカを含有することを特徴とする、[23]に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【0048】[28] 塗料(III)で用いるガラス転移温度の異なる2種以上の水酸基含有ウレタンプレポリマーは、硬化後のガラス転移温度が50℃以下である、1種又は2種以上の低ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂、および、硬化後のガラス転移温度が50℃超である、1種又は2種以上の高ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂からなる、[16]に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【0049】[29] 前記低ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂と、前記高ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂との配合質量比が、9:1~1:9の範囲内である、[28]に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【0050】[30] 前記固形潤滑剤としてのポリエチレン樹脂は、90~130℃の融点を有し、そして、5000以下の数平均分子量を有している、[16]に記載のプレス成形性および耐食性に優れた表面処理鋼板の製造方法。

【0051】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細とその限定理

由を説明する。

【0052】本発明の表面処理鋼板のベースとなる亜鉛系めっき鋼板としては、亜鉛めっき鋼板、Zn-Niめっき鋼板、Zn-Feめっき鋼板（電気めっき、合金化溶融亜鉛めっき）、Zn-Crめっき鋼板、Zn-Mnめっき鋼板、Zn-Coめっき鋼板、Zn-Co-Cr合金めっき鋼板、Zn-Cr-Niめっき鋼板、Zn-Cr-Feめっき鋼板、Zn-Alめっき鋼板（例えば、Zn-5%Al合金めっき鋼板、Zn-55%Al合金めっき鋼板）、さらにはこれらのめっきに金属酸化物、ポリマーなどを分散した亜鉛系複合めっき鋼板（例えば、Zn-SiO₂分散めっき鋼板）などを用いることができる。また、上記のようなめっきのうち、同種または異種のを2層以上めっきした複層めっき鋼板を用いることができる。また、本発明の表面処理鋼板のベースとなるアルミニウム系めっき鋼板としては、アルミニウムめっき鋼板、Al-Siめっき鋼板を用いることができる。また、めっき鋼板としては、鋼板面にあらかじめNiなどの薄目付けのめっきを施し、その上に上記のような各種めっきを施したものであってもよい。

【0053】めっきの方法としては、電解法（水溶液中での電解、非水溶媒中での電解）、溶融法、気相法のうち、実施可能ないずれの方法も採用することができる。さらに、めっきの黒変を防止する目的に、めっき皮膜中に1~2000ppmのNi、Co、Feの微量元素を析出させたり、あるいは、めっきの表面にNi、Co、Feを含むアルカリもしくは酸性水溶液による表面調整処理を施し、これらの元素を析出させるようにしてもよい。

【0054】次に、上記亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に形成される表面処理皮膜およびこの皮膜形成用の表面処理組成物(I)について説明する。

【0055】本発明の表面処理鋼板において亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に下層として形成される表面処理皮膜は、(a)数平均分子量400~20,000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物及びポリイソシアネート化合物を反応して得られるポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)と、必要に応じて(C)以外の活性水素含有化合物(D)とを反応させることにより得られる樹脂を水中に分散してなる水性エポキシ樹脂分散液と、(b)シランカップリング剤と、(c)リン酸および/またはヘキサフルオロ金属酸を含有する表面処理組成物(I)を塗布し、乾燥することにより形成された表面処理皮膜である。

【0056】まず、本発明の(a)成分である水性エポキシ樹脂分散液について説明する。

【0057】水性エポキシ樹脂分散液(a)は、ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)、(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)及び必要に応じて(C)以外の活性水素含有化合物(D)を反応させて得られる樹脂(以下、単に「水分散性樹脂」とも言う。)を水中に分散してなるものである。

【0058】さらに、上記ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)は、数平均分子量400~20,000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物及びポリイソシアネート化合物を反応させて得ることができる。

【0059】上記ポリアルキレングリコールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどがあり、中でもポリエチレングリコールが好適に用いられる。ポリアルキレングリコールの数平均分子量は、得られる樹脂の水分散性、貯蔵性などの点から400~20,000、好ましくは500~10,000の範囲内が適している。

【0060】また、上記ビスフェノール型エポキシ樹脂は、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有するビスフェノール系化合物であって、特に、ビスフェノール系化合物とエピハロヒドリン、例えばエピクロロヒドリンとの縮合反応によって得られるビスフェノールのジグリシジルエーテルが可撓性及び防食性に優れた塗膜が得やすく好適である。

【0061】エポキシ樹脂の調製に使用しうるビスフェノール系化合物の代表例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-アプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)-2,2-アプロパン等が挙げられる。かかるビスフェノール系化合物を用いて形成されるエポキシ樹脂のうち、ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、可撓性、防食性になどに優れた塗膜を得られるという点で特に好適である。

【0062】また、エポキシ樹脂はポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂製造時の製造安定性などの点から、一般に、約310~約10,000、特に約320~約2,000の範囲内の数平均分子量を有していることが好ましく、また、エポキシ当量は約1.5~約5,000、特に約1.60~約1,000の範囲内にあるのが好ましい。

【0063】さらに、上記活性水素含有化合物は上記ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)中のイソシアネート基のブロッキングのために使用されるものである。その代表的な物としては、例えば、メタノール、エタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の1価アルコール；酢酸、プロピオン酸等の1価カルボン酸；エチルメルカプタン等の1価チオールが挙げられ、それ以外のブロッキング剤(活性水素含有化合物)としては、ジエチルアミン等の第2級アミン；ジエチレントリアミン、モノエタノールアミン等の1個の2級アミノ基又はヒドロキシル基と1個以上の第1級アミノ基を含有するアミン化合物の第1級アミノ基を、ケトン、アルデヒドもしくはカルボン酸と、例えば100~230℃の温度で加熱反応させることによりアルジミン、ケチミン、オキサゾリンもしくはイミダゾリンに変性した化合物；メチルエチルケトキシムのようなオキシム；フェノール、ノニルフェノール等のフェノール類等が挙げられる。これらの化合物は一般に30~2,000、特に30~200の範囲内の数平均分子量を有することが望ましい。

【0064】上記ポリイソシアネート化合物は、1分子中にイソシアネート基を2個以上、好ましくは2個または3個有する化合物であり、ポリウレタン樹脂の製造に一般に用いられるものが同様に使用できる。そのようなポリイソシアネート化合物としては、脂肪族系、脂環式系、芳香族系などのポリイソシアネート化合物が包含され、代表的には以下のものを例示することができる。

【0065】ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、HMDIのビウレット化合物、HMDIのイソシアヌレート化合物などの脂肪族系ポリイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート(IPDI)、IPDIビウレット化合物、IPDIのイソシアヌレート化合物、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどの脂環式系ポリイソシアネート化合物；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族系ポリイソシアネート化合物。

【0066】ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)製造時の各成分の配合割合は一般には下記の範囲内とするのが適当である。

【0067】ポリアルキレングリコールの水酸基とポリイソシアネート化合物のイソシアネート基との当量比：1/1、2~1/10、好ましくは1/1、5~1/5、更に好ましくは1/1、5~1/3、活性水素含有化合物の水酸基とポリイソシアネート化合物のイソシアネート基との当量比：1/2~1/100、好ましくは1/3~1/50、更に好ましくは1/3~1/20、ポリアルキレングリコール、エポキシ樹脂及び活性水素含有化合物の水酸基の合計量とポリイソシアネート化合物のイソシアネート基との当量比：1/1、5以下、好ましくは1/0.1~1/1、5、更に好ましくは1/0.1~1/1、1とするのが適当である。

【0068】上記ポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物及びポリイ

ソシアネート化合物の反応は通常公知の方法により行うことができる。

【0069】上記で得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)、(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)、活性水を有するヒドラジン誘導体(C)及び必要に応じて(C)以外の活性水素含有化合物(D)を反応させることにより容易に水中に分散することができ、かつ素材との付着性のよいエポキシ樹脂を得ることができる。

【0070】(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)としてはビスフェノールA、ビスフェノールF、ノボラック型フェノールなどのポリフェノール類とエピクロヒドリンなどのエピハロヒドリンとを反応させてグリシジル基を導入してなるか、このグリシジル基導入反応生成物をさらにポリフェノール類を反応させて分子量を増大させてなる芳香族エポキシ樹脂；さらには脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられ、これらは1種で、または2種以上混合して使用することができる。これらのエポキシ樹脂は、特に低温での皮膜形成性を必要とする場合には数平均分子量が1,500以上であることが好適である。

【0071】また、(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)として、上記エポキシ基含有樹脂中のエポキシ基または水酸基に各種変性剤を反応させた樹脂を挙げることができ、例えば、乾性油脂脂肪酸を反応させたエポキシエステル樹脂；アクリル酸又はメタクリル酸などを含有する重合性不飽和モノマー成分で変性したエポキシアクリレート樹脂；イソシアネート化合物を反応させたウレタン変性エポキシ樹脂などを挙げることができる。

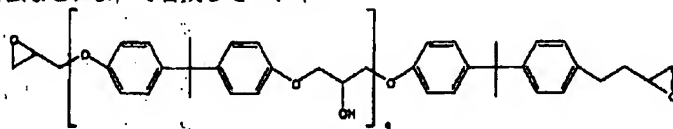
【0072】さらに、(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)として、エポキシ基を有する不飽和モノマーとアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを必須とする重合性不飽和モノマー成分を溶液重合法、エマルジョン重合法または懸濁重合法などによって合成したエポキ*

*シ基含有モノマーと共重合したアクリル系共重合体樹脂を挙げることができ、上記重合性不飽和モノマー成分としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-, iso-もしくはtert-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のC₁~C₂₄のアルキルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、ビニルトルエン、アクリルアミド、アクリロニトリル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドのC₁~4アルキルエーテル化物、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレートなどを挙げることができる。エポキシ基を有する不飽和モノマーとしてはグリシジルメタアクリレート、グリシジルアクリレート、3,4エポキシシクロヘキシル-1-メチル(メタ)アクリレートなど、エポキシ基と重合性不飽和基を持つものであれば、特に制限されるものではない。また、このアクリル系共重合体樹脂はポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などによって変性させた樹脂とすることもできる。

【0073】上記(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)として特に好ましいのは、ビスフェノールAとエピクロヒドリンとの反応生成物である下記式に代表される樹脂であり、耐食性に優れているため特に好適である。ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、好ましくは数平均分子量1500~10000、エポキシ当量150ないし5000である。数平均分子量が10000を超えると水分散性が低下し、安定なエマルジョンを得ることが困難となる。

【0074】

【化1】



【0075】上記構造式中、qは0~50の整数であり、好ましくは1~40、特に好ましくは2~20の整数である。このようなビスフェノールA型エポキシ樹脂は、当業界において広く知られた製造法により得ることができる。

【0076】上記エポキシ基含有樹脂のエポキシ基と反応する活性水素含有化合物としては下記のものが挙げられる。

【0077】活性水素を有するヒドラジン誘導体
・活性水素を有する第1級または第2級のアミン化合物
・アンモニア、カルボン酸などの有機酸

40※・塩化水素等のハロゲン化水素類

・アルコール類、チオール類

・活性水素を有しないヒドラジン誘導体または第3級アミンと酸との混合物である4級塩化剤。

【0078】本発明では、これらの1種または2種以上を使用できるが、優れた耐食性を得るために、活性水素含有化合物の少なくとも一部(好ましくは全部)は、活性水素を有するヒドラジン誘導体であることが必要である。

【0079】上記活性水素を有するアミン化合物の代表例としては、以下のものを挙げることができる。

【0080】(1) ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミンなどの1個の2級アミノ基と1個以上の1級アミノ基を含有するアミン化合物の1級アミノ基を、ケトン、アルデヒドもしくはカルボン酸と例えば100~230℃程度の温度で加熱反応させてアルジミン、ケチミン、オキサゾリン、もしくはイミダゾリンに変性した化合物

(2) ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ-n-または-i.s.o.-プロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンなどの第2級モノアミン

(3) モノエタノールアミンなどのようなモノアルカノールアミンとジアルキル(メタ)アクリルアミドとをミカエル付加反応により付加させて得られる第2級アミン含有化合物

(4) モノエタノールアミン、ネオペンタノールアミン、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール、2-ヒドロキシ-2-(アミノプロポキシ)エチルエーテルなどのアルカノールアミンの1級アミノ基をケチミンに変性した化合物

また、活性水素含有化合物の一部として使用できる(すなわち、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)以外の活性水素含有化合物(D)としての)上記4級塩化剤は、活性水素を有しないヒドラジン誘導体または第3級アミンはそれ自体ではエポキシ基と反応性を有しないので、これらをエポキシ基と反応可能とするために酸との混合物としたものである。4級塩化剤は、必要に応じて水の存在下でエポキシ基と反応し、エポキシ基含有樹脂と4級塩を形成する。4級塩化剤を得るために使用される酸は、酢酸、乳酸などの有機酸、塩酸などの無機酸のいずれでもよい。また、4級塩化剤を得るために使用される活性水素を有しないヒドラジン誘導体としては、例えば3,6-ジクロロピリダジンなどを、また、第3級アミンとしては、例えば、ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどを挙げることができる。

【0081】上述のように活性水素含有化合物で最も有用で耐食性に優れた性能を発揮するのが活性水素を有するヒドラジン誘導体であるが、活性水素を有するヒドラジン誘導体の具体例としては、例えば以下のものを挙げることができる。

【0082】(i)カルボヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、チオカルボヒドラジド、4,4'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジド、ベンゾフェノンヒドラゾン、アミノポリアクリルアミドなどのヒドラジド化合物；

(ii)ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-ピラズロン、3-アミノ-5-メチルピラゾールなどのピラゾール化合物；

(iii)1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、5-アミノ-3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,3-ジヒドロ-3-オキソ-1,2,4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(一水和物)、6-メチル-8-ヒドロキシトリアゾロピリダジン、6-フェニル-8-ヒドロキシトリアゾロピリダジン、5-ヒドロキシ-7-メチル-1,3,8-トリアザインドリジンなどのトリアゾール化合物；

(iv)5-フェニル-1,2,3,4-テトラゾール、5-メルカプト-1-フェニル-1,2,3,4-テトラゾールなどのテトラゾール化合物；

(v)5-アミノ-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールなどのチアジアゾール化合物；

(vi)マレイン酸ヒドラジド、6-メチル-3-ピリダゾン、4,5-ジクロロ-3-ピリダゾン、4,5-ジブromo-3-ピリダゾン、6-メチル-4,5-ジヒドロ-3-ピリダゾン等などのピリダジン化合物；

また、これらのなかでも、5員環または6員環の環状構造を有し、環状構造中に窒素原子を有するピラゾール化合物、トリアゾール化合物が特に好適である。これらのヒドラジン誘導体は1種を単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

【0083】このように、ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)、(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)及び必要に応じて(C)以外の活性水素含有化合物(D)を好ましくは10~300℃、より好ましくは50~150℃の温度で約1~8時間反応させることにより得られる樹脂(すなわち、本発明の水分散性樹脂)を水中に分散させることにより水性エポキシ樹脂分散液(a)を得ることができる。

【0084】この反応は有機溶剤を加えて行ってもよく、使用する有機溶剤の種類は特に限定されない。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；エタノール、ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の水酸基を含有

するアルコール類やエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセートなどのエステル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素等を例示でき、これらの1種または2種以上を使用することができる。また、これらのなかでエポキシ樹脂との溶解性、塗膜形成性等の面からは、ケトン系またはエーテル系の溶剤が特に好ましい。

【0085】ポリアルギレングリコール変性エポキシ樹脂(A)及び(A)以外エポキシ基含有樹脂(B)と活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)との配合は、ポリアルギレングリコール変性エポキシ樹脂(A)及び(A)以外エポキシ基含有樹脂(B)中のエポキシ基に対するヒドラジン誘導体(C)中の活性水素基の当量比が0.01~10、好ましくは0.1~8、さらに好ましくは0.2~4となるようにすることが耐食性、水分散性などの点から適当である。

【0086】また、ヒドラジン誘導体(C)の一部を活性水素含有化合物(D)に置き換えることもできるが、置き換える量としては90モル%以下、好ましくは70モル%以下、より好ましくは10~60モル%の範囲内とすることが防食性、付着性の観点から適している。

【0087】また、本発明では緻密なバリア皮膜を形成するために、水性エポキシ樹脂分散液(a)中に硬化剤を配合し、有機皮膜を加熱硬化させることが望ましい。樹脂組成物皮膜を形成する場合の硬化方法としては、

(1)イソシアネートと基体樹脂中の水酸基とのウレタン化反応を利用する硬化方法、(2)メラミン、尿素およびベンゾグアニミンの中から選ばれた1種又は2種以上にホルムアルデヒドを反応させてなるメチロール化合物の一部若しくは全部に炭素数1~5の1価アルコールを反応させてなるアルキルエーテル化アミノ樹脂と基体樹脂中の水酸基との間のエーテル化反応を利用する硬化方法が適当であるが、このうちイソシアネートと基体樹脂中の水酸基とのウレタン化反応を主反応とすることが特に好適である。

【0088】上記(1)の硬化方法で用い得る硬化剤としてのポリイソシアネート化合物は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する脂肪族、脂環族(複素環を含む)または芳香族イソシアネート化合物、若しくはそれらの化合物を多価アルコールで部分反応させた化合物である。このようなポリイソシアネート化合物としては、例えば以下のものが例示できる。

【0089】(i) m-またはp-フェニレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、o-またはp-キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート

(ii) 上記(i)の化合物単独またはそれらの混合物と多価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコールなどの2価アルコール類；グリセリン、トリメチロー

ルプロパンなどの3価アルコール；ペンタエリスリトールなどの4価アルコール；ソルビトール、ジペンタエリスリトールなどの6価アルコールなど)との反応生成物であって、1分子中に少なくとも2個のイソシアネートが残存する化合物

これらのポリイソシアネート化合物は、1種を単独で、または2種以上を混合して使用できる。

【0090】また、ポリイソシアネート化合物の保護剤(ブロック剤)としては、例えば、

(i) メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタールアルコールなどの脂肪族モノアルコール類、(ii) エチレングリコールおよび/またはジエチレングリコールのモノエーテル類、例えば、メチル、エチル、プロピル(n-, iso)、ブチル(n-, iso, sec)などのモノエーテル

(iii) フェノール、クレゾールなどの芳香族アルコール、(iv) アセトキシム、メチルエチルケトンオキシムなどのオキシムなどが使用でき、これらの1種または2種以上と前記ポリイソシアネート化合物とを反応させることにより、少なくとも常温下で安定に保護された硬化剤としてのポリイソシアネート化合物を得ることができる。

【0091】このようなポリイソシアネート化合物(a2)は、エポキシ基含有樹脂と上記特定の活性水素含有化合物との反応生成物(a1)(すなわち、上記(a)の成分である水分散性樹脂)に対して、硬化剤として好ましくは(a1)/(a2)=95/5~55/45(不揮発分の質量比)、より好ましくは(a1)/(a2)=90/10~65/35の割合で配合するのが適当である。ポリイソシアネート化合物には吸水性があり、これを(a1)/(a2)=55/45を超えて配合すると有機皮膜の密着性を劣化させてしまう。さらに、有機皮膜上に上塗り塗装を行った場合、未反応のポリイソシアネート化合物が塗膜中に移動し、塗膜の硬化阻害や密着性不良を起こしてしまう。このような観点から、ポリイソシアネート化合物(a2)の配合量は(a1)/(a2)=55/45以下とすることが好ましい。

【0092】なお、エポキシ基含有樹脂と上記特定の活性水素含有化合物との反応生成物である水分散性樹脂は以上のような架橋剤(硬化剤)の添加により十分に架橋するが、さらに低温架橋性を増大させるため、公知の硬化促進触媒を使用することが望ましい。この硬化促進触媒としては、例えば、N-エチルモルホリン、ジブチル錫ジラウレート、ナフテン酸コバルト、塩化第1スズ、ナフテン酸亜鉛、硝酸ビスマスなどが使用できる。また、付着性など若干の物性向上を狙いとして、エポキシ基含有樹脂とともに公知のアクリル、アルキッド、ポリエステル等の樹脂を混合して用いることもできる。

【0093】表面処理組成物(I)には上述した本発明

の水分散性樹脂以外にその他の水分散性樹脂および／または水溶性樹脂として、例えばアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、エチレン系樹脂、アルキッド系樹脂フェノール樹脂、オレフィン系樹脂の2種以上を全樹脂固形分中での割合で15 mass%程度を上限として配合してもよい。

【0094】次に、上記(b)の成分であるシランカップリング剤について説明する。このシランカップリング剤としては、例えば、ビニルメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 β -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -スチリルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、N-(ビニルベンジルアミン)- β -アミノエチル γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができ、これらの1種を単独でまたは2種類以上を混合して使用することができる。これらのシランカップリング剤を含む皮膜が耐食性に優れる理由は、水溶液中のシランカップリング剤が加水分解することにより生じたシラノール基(Si-OH)がめっき皮膜表面と水素結合をし、さらには脱水縮合反応により優れた密着性を付与することと考えられる。

【0095】このようにシランカップリング剤を配合することによりめっき金属と水分散性樹脂および／または水溶性樹脂との密着性を高めることが可能であるが、本発明の場合には表面処理組成物(I)に含まれる酸成分が不活性な金属表面を活性化し、さらにシランカップリング剤が活性化されためっき金属と水分散性樹脂の両方と化学結合することで、めっき金属と水分散性樹脂との密着性を格段に高めることができる。そして、このよう

にめっき金属と皮膜形成樹脂との密着性を高めることにより、めっき金属の腐食の進行が効果的に抑制され、特に優れた耐食性が得られる。

【0096】また、上記シランカップリング剤の中でも、上記(a)の水分散性樹脂と反応性が高い官能基を有するという観点から、特に反応性官能基としてアミノ基を有すシランカップリング剤が特に好ましい。このようなシランカップリング剤としては、例えば、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられ、具体的には、信越化学(株)製「KBM-903」、「KBE-903」、「KBM-603」、「KBE-602」、「KBE-603」などを用いることができる。

【0097】シランカップリング剤の配合量は、上記(a)の成分である水分散性樹脂の固形分100質量部に対して、好ましくは1~200質量部、より好ましくは5~100質量部、さらに好ましくは、15~50質量部とするのが適当である。シランカップリング剤の配合量が1質量部未満では耐食性が劣り、一方300質量部を超えると十分な皮膜が形成できないため、水分散性樹脂との密着性とバリア性を高める効果が発揮できず耐食性が低下する。

【0098】次に上記(c)の成分であるリン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸は、不活性なめっき皮膜表面に作用して金属表面を活性化させる作用を有する。そして、このように活性化されためっき金属表面と皮膜形成樹脂との密着性がシランカップリング剤を介して著しく向上する結果、耐食性が顕著に改善される。このリン酸とヘキサフルオロ金属酸は単独で用いてもよいし、併用してもよい。

【0099】ヘキサフルオロ金属酸の種類は特に限定されないが、先に述べた擬似二層皮膜の反応層を効果的に形成させるという観点から、特にフッ化チタン酸、フッ化ジルコン酸、けいフッ酸などのようなTi、Si、Zrの中から選ばれる1種又は2種以上の元素を含むヘキサフルオロ金属酸が好ましく、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0100】リン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸の配合量(併用する場合は合計の配合量)は、上記(a)の成分である水分散性樹脂の固形分100質量部に対して、0.1~80質量部、好ましくは1~60質量部、さらに好ましくは5~50質量部とするのが適当である。リン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸の配合量が0.1質量部未満では耐食性が劣り、一方、80質量部以上では皮膜形成後の外観ムラが生じやすい。

【0101】表面処理組成物(I)には、耐食性向上を

目的として、必要に応じて水溶性リン酸塩を配合することができる。この水溶性リン酸塩としては、例えばとしてはオルトリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、メタリン酸などの金属塩の1種又は2種以上を用いることができる。また、有機リン酸の塩（例えば、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩およびこれらの金属塩）の1種又は2種以上を添加してもよい。また、それらの中でも第一リン酸塩が表面処理組成物（I）の安定性などの面から好適である。

【0102】皮膜中のリン酸塩の存在形態も特別な限定はなく、また結晶若しくは非結晶であるか否かも問わない。また、リン酸塩のイオン性、溶解度についても特別な制約はない。水溶性リン酸塩を配合することにより耐食性が向上する理由は皮膜形成時に難溶性化合物を形成するためであると考えられる。

【0103】先に述べたようにシランカップリング剤は活性化されためっき金属と皮膜形成樹脂の両方と化学結合することで、めっき金属と皮膜形成樹脂との優れた密着性と耐食性が得られるが、めっき金属表面には不可避免的に不活性な部分が存在し、このような不活性なサイトでは上記化学結合が生じにくく防錆効果を十分に発揮できない場合がある。水溶性リン酸塩はこのようめっき皮膜の部分に対して、皮膜形成時にめっき皮膜表面に緻密な難溶性化合物を形成する。すなわち、水溶性リン酸塩のリン酸イオンによるめっき皮膜の溶解に伴いめっき皮膜／表面処理組成物（I）界面でpHが上昇し、その結果、水溶性リン酸塩の沈殿物皮膜が形成され、これが耐食性の向上に寄与する。

【0104】また、特に優れた耐食性を得るという観点からは、水溶性リン酸塩のカチオン種としてはAl、Mn、Ni、Mgが特に望ましく、これらの中から選ばれる1種以上の元素を含む水溶性リン酸塩を用いることが好ましい。このような水溶性リン酸塩としては、例えば、第一リン酸アルミニウム、第一リン酸マンガン、第一リン酸ニッケル、第一リン酸マグネシウムが挙げられ、これらのうちでも特に第一リン酸アルミニウムが最も好ましい。また、カチオン成分とP₂O₅成分のmol比〔カチオン〕／〔P₂O₅〕が0.4～1.0であることが好ましい。mol比〔カチオン〕／〔P₂O₅〕が0.4未満では可溶性のリン酸によって皮膜の難溶性が損なわれ、耐食性が低下するので好ましくない。一方、1.0を超えると処理液安定性が著しく失われるので好ましくない。

【0105】この水溶性リン酸塩の配合量は、上記（a）の成分である水分散性樹脂の固形分100質量部に対して、固形分で0.1～60質量部、好ましくは0.5～40質量部、さらに好ましくは1～30質量部とするのが適当である。水溶性リン酸塩の配合量が0.1質量部未満では耐食性の向上効果が十分でなく、一方、60質量部を超えると処理液のpHが低くなるため

に反応性が強くなり外観ムラを生じやすくなる。

【0106】表面処理組成物（I）には、耐食性向上を目的として、必要に応じて非クロム系防錆添加剤を配合することができる。表面処理組成物（I）中にこのような非クロム系防錆添加剤を配合することにより、特に優れた耐食性能（自己補修性）を得ることができる。この非クロム系防錆添加剤は、特に下記（e1）～（e5）の群から選ばれる1又は2以上を用いることが好ましい。

10 【0107】（e1）酸化ケイ素

（e2）カルシウムおよび／またはカルシウム化合物

（e3）難溶性リン酸化合物

（e4）モリブデン酸化合物

（e5）トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種又は2種以上のS原子を含有する有機化合物

これら（e1）～（e5）の非クロム系防錆添加剤の詳細および防食機構は以下の通りである。

20 【0108】まず、上記（e1）の成分としては微粒子シリカであるコロイダルシリカや乾式シリカを使用することができるが、耐食性の観点からは特に、カルシウムをその表面に結合させたカルシウムイオン交換シリカを使用するのが好ましい。コロイダルシリカは、例えば、日産化学（株）製のスノーテックス0、20、30、40、C、Sを用いることができ、ヒュームドシリカとしては、日本アエロジル（株）製のAEROSILR971、R812、R811、R974、R202、R805、130、200、300、300CFを用いることができる。また、カルシウムイオン交換シリカとしては40、C、Sを用いることができ、ヒュームドシリカとしては、日本アエロジル（株）製のAEROSILR971、R812、R811、R974、R202、R805、130、200、300、300CFを用いることができる。また、カルシウムイオン交換シリカとしてはW.R. Grace&Co.製のSHIELDX C303、SHIELDX AC3、SHIELDX AC5（いずれも商品名）、富士シリシア化学（株）製のSHIELDX、SHIELDX SY710（いずれも商品名）などを挙げるができる。これらシリカは、腐食環境下において緻密で安定な亜鉛の腐食生成物の生成に寄与し、この腐食生成物がめっき表面に緻密に形成されることによって、腐食の促進を抑制する。

40 【0109】また、上記（e2）、（e3）は沈殿作用によって特に優れた防食性能（自己補修性）を発現する。上記（e2）の成分であるカルシウム化合物は、カルシウム酸化物、カルシウム水酸化物、カルシウム塩のいずれでもよく、これらの1種または2種以上を使用できる。また、カルシウム塩の種類にも特に制限はなく、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムなどのようなカチオンとしてのカルシウムのみを含む単塩のほか、リン酸カルシウム、亜鉛、リン酸カルシウム、マグネシウムなどのようなカルシウム以外のカチオ

ンを含む複塩を使用してもよい。この(e2)成分は腐食環境下においてめっき金属である亜鉛やアルミニウムよりも単なるカルシウムが優先溶解し、これがカソード反応により生成したOH⁻と緻密で難溶性の生成物として欠陥部を封鎖、腐食反応を抑制する。また、上記のようなシリカとともに配合された場合には表面にカルシウムイオンが吸着し、表面電荷を電気的に中和して凝集する。その結果、緻密かつ難溶性の保護皮膜が生成して腐食起点を封鎖し、腐食反応を抑制する。

【0110】また、上記(e3)である難溶性リン酸化合物としては、難溶性リン酸塩を用いることができる。この難溶性リン酸塩は単塩、複塩などのすべての種類の塩を含む。また、それを構成する金属カチオンに限定はなく、難溶性のリン酸亜鉛、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウムなどのいずれの金属カチオンでもよい。また、リン酸イオンの骨格や縮合度などにも限定はなく、正塩、二水素塩、一水素塩または亜リン酸塩のいずれでもよく、さらに、正塩はオルトリン酸塩の他、ポリリン酸塩などの全ての縮合リン酸を含む。この難溶性リン化合物は腐食によって溶出しためっき金属の亜鉛やアルミニウムが、加水分解により解離したリン酸イオンと錯形成反応により緻密かつ難溶性の保護皮膜を生成して腐食起点を封鎖し、腐食反応を抑制する。

【0111】また、上記(e4)のモリブデン酸化合物としては、例えば、モリブデン酸塩を用いることができる。このモリブデン酸塩は、その骨格、縮合度に限定はなく、例えばオルトモリブデン酸塩、パラモリブデン酸塩、メタモリブデン酸塩などが挙げられる。また、正塩、複塩などのすべての塩を含み、複塩としてはリンモリブデン酸塩などが挙げられる。モリブデン酸化合物は不動態化効果によって自己補修性を発現する。すなわち、腐食環境下で溶存酸素と共にめっき皮膜表面に緻密な酸化物を形成することで腐食起点を封鎖し、腐食反応を抑制する。

【0112】また、上記(e5)のS原子を含有する有機化合物としては、例えば、以下のようものが挙げることができる。すなわち、トリアゾール類としては1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、5-アミノ-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾールなどが、またチオール類としては、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール、2-メルカプトベンツイミダゾールなどが、またチアジアゾール類としては5-アミノ-2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、などが、またチアゾール類としては2-N, N-ジエチルチオベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール類などが、またチウラム類としては、テトラエチルチウラム

スルフィドなどが、それぞれ挙げられる。これらの有機化合物は吸着効果によって自己補修性を発現する。すなわち、腐食によって溶出した亜鉛やアルミニウムが、これらの有機化合物が有する硫黄を含む極性基に吸着して不活性皮膜を形成、腐食起点を封鎖し、腐食反応を抑制する。

【0113】非クロム系防錆添加剤の配合量としては、上記(a)の成分である水分散性樹脂の固形分100質量部に対して、固形分で0.1~50質量部、好ましくは0.5~30質量部、さらに好ましくは1~20質量部とするのが適当である。この非クロム系防錆添加剤の配合量が0.1質量部未満では、耐アルカリ脱脂後の耐食性向上効果が十分に得られず、一方、50質量部を超えると塗装性および加工性が低下するだけでなく、耐食性も低下するので好ましくない。なお、上記(e1)~(e5)の防錆添加剤を2種以上複合添加してもよく、この場合にはそれぞれ固有の防食作用が複合化されるため、より高度の耐食性が得られる。特に上記(e1)の成分としてカルシウム交換シリカを用い、且つこれに(e3)、(e4)、(e5)の成分の1種以上、特に好ましくは(e3)~(e5)の成分の全部を複合添加した場合に特に優れた耐食性が得られる。

【0114】表面処理組成物(I)には、必要に応じて固形潤滑剤を配合することができる。

【0115】表面処理組成物(I)(処理液)はpH0.5~6、好ましくは1~4に調整することが適当である。表面処理組成物(I)のpHが0.5未満では処理液の反応性が強すぎるため外観ムラが生じ、一方、pHが6を超えると処理液の反応性が低くなり、めっき金属と皮膜との結合が不十分となり、耐食性が低下する。

【0116】次に、上層の樹脂皮膜(II)について説明する。表面処理層の上層に形成される樹脂皮膜のための塗料(III)中に、ベース樹脂として溶剤系熱硬化型樹脂を用いる理由は、以下の通りである。

【0117】(i)溶剤系樹脂は、水系樹脂に比較して、樹脂中に添加される潤滑剤および防錆添加剤などの相溶性、および塗料としての長期安定性に優れている。

【0118】(ii)可塑性樹脂と異なり、熱硬化性樹脂には融点が存在しないので、高温時の機械的強度が高い。従ってこのような樹脂からなる塗料によって皮膜を形成すれば、プレス成形時の摩擦熱により鋼板の表面温度が上昇しても、樹脂皮膜の剥離や変形が生じにくい。

【0119】樹脂皮膜のベース樹脂として、ガラス転移温度の異なる二種以上の溶剤系熱硬化型樹脂を使用する理由は次のとおりである。ガラス転移温度の低い溶剤系熱硬化型樹脂は低温時における柔軟性に優れている。従ってこのような樹脂をベース樹脂とした樹脂皮膜が形成された亜鉛系及びアルミニウム系めっき鋼板をプレス成形するに際し、プレス成形条件が緩やかな場合または緩やかな部分では、プレス成形性及びプレス成形後の外観

が良好である。しかしながら、プレス成形条件が、表面が高温になるような厳しい場合または厳しい部分では、樹脂皮膜が軟化してめっき鋼板から剥離し、剥離した樹脂皮膜が成形用金型に付着する結果、プレス成形性およびプレス成形後の外観の劣化を招く。

【0120】一方、ガラス転移温度の高い溶剤系熱硬化型樹脂は高温強度に優れている。従って、このような樹脂をベース樹脂とした樹脂皮膜が形成された亜鉛系及びアルミニウム系めっき鋼板をプレス成形するに際し、プレス成形条件が厳しい場合または厳しい部分でも、樹脂皮膜が軟化してめっき鋼板から剥離するようなことは生じない。しかしながらガラス転移温度の高い溶剤系熱硬化型樹脂は低温時における柔軟性が悪いために、プレス成形条件が、緩やかな場合または緩やかな部分では、樹脂皮膜が粉化してめっき鋼板から剥離し、剥離した樹脂皮膜が成形用金型に付着する結果、プレス成形性及びプレス成形後の外観の劣化を招く。

【0121】そこで、本発明においては、樹脂皮膜に上述したプレス成形の際の、低温時における柔軟性及び高温時における強度を共に付与するために樹脂皮膜のベース樹脂を、ガラス転移温度の異なる二種以上の溶剤系熱硬化型樹脂によって構成した。好ましい溶剤系熱硬化型樹脂は硬化後のガラス転移温度が50℃以下である、1種又は2種以上の低ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂と、硬化後のガラス転移温度が50℃超である、1種又は2種以上の高ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂とによって構成された樹脂である。上述した低ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂の、より好ましいガラス転移温度は10～50℃の範囲であり、そして上述した高ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂のより好ましいガラス転移温度は50℃超～100℃の範囲である。

【0122】低ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂と高ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂との好ましい配合比は、9:1～1:9の範囲内である。上記配合比が9:1未満では、このような樹脂をベース樹脂とする樹脂皮膜が形成された亜鉛系めっき鋼板のプレス成形時に、その成形条件が、鋼板表面が高温になるような厳しい場合に、樹脂皮膜が軟化してめっき鋼板から剥離する問題が生ずる。一方上記配合比が1:9超では、上記成形条件が、鋼板表面がそれほど高温にならないような緩やかな場合に、樹脂皮膜が粉化してめっき鋼板から剥離する問題が生ずる。低ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂と高ガラス転移温度の溶剤系熱硬化型樹脂とのより好ましい配合比は9:1～5:5の範囲である。

【0123】上述したガラス転移温度の異なる二種以上の溶剤系熱硬化型樹脂の各々は、(E)下記からなる、ガラス転移温度の異なる2種以上の水酸基含有ウレタンプレポリマー、(g)ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリエステルポリオールからなる群から選ばれた少なくとも1種のポリオ

ール、(h)イソシアネート化合物、および、(i)2価のアルコール、および、(F)硬化剤としてのブロックポリイソシアネート化合物およびアミノ樹脂のうちの少なくとも1種、からなっていることが必要である。硬化後のガラス転移温度は、(E)ウレタンプレポリマーと、(F)硬化剤(架橋剤)との反応によって得られるものであるが、ガラス転移温度の異なる2種以上の(E)ウレタンプレポリマーを使用することにより、同一の硬化剤を用いて、硬化後のガラス転移温度を変えることができる。

【0124】以下に樹脂皮膜(II)の具体的な組成について説明する。ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物の如き直鎖状ポリアルキレンポリオール等が使用される。

【0125】ポリエステルポリオールとしては、例えば、二塩基酸と低分子ポリオールとを反応させて得られる分子鎖中にOH基を有する線状ポリエステルが使用される。前記塩基鎖としては、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テレフタル酸、ジメチルテレフタレート、イタコン酸、フマル酸、無水マレイン酸の如き二塩基酸またはそのエステル類が挙げられる。

【0126】ポリエーテルポリエステルポリオールとしては、前記塩基酸と前記ポリエーテルポリオール、または、これと前記低分子ポリオールとの混合物をエステル化反応させて得られる分子鎖中にOH基を有する線状ポリエステル、並びに、末端にカルボキシル基、および/または、水酸基を有するポリエステルに、アルキレンオキシド(例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等)を付加反応させて得たポリエーテルが使用される。

【0127】イソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、o-、m-、またはp-フェニレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、芳香環が水素添加された2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ω,ω'-ジイソシアネート-1,4-ジメチルベンゼン、ω,ω'-ジイソシアネート-1,3-ジメチルベンゼン等の、芳香族環を有するイソシアネート化合物、または、イソホロンジイソシアネート等の脂環族イソシアネート化合物が挙げられ、これらを単独または混合して使用する。

【0128】2価のアルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、水添ビスフェノールAの如きオール類が使用さ

れる。

【0129】硬化剤としてのブロックポリイソシアネート化合物の代表的なものを挙げれば、いわゆるポリイソシアネートを公知のブロック剤を使用してブロック化せしめたブロックポリイソシアネートプレポリマーであって、例えば、「バーノックD-550」、「バーノックD-500」、「バーノックB7-887」（以上、大日本インキ化学工業株式会社製）、「タケネート N-815-N」（武田薬品工業株式会社製）、「アディトール（ADDITOL） VXL-80」（ヘキスト合成株式会社製）等である。

【0130】硬化剤としてのアミノ樹脂としては、メラミン尿素アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、ステログアナミンまたはスピログアナミンの如きアミノ成分と、ホルムアルデヒド、パラホルム、アセトアルデヒド、グリオキサールの如きアルデヒド成分と、そして、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、i s o-ブタノール、s e c-ブタノールの如きアルコール成分とを反応させて得られる樹脂が使用される。

【0131】塗料中に添加される固形潤滑剤としては、ポリエチレン樹脂を使用すべきである。ポリエチレン樹脂は、連続プレス成形等によって生ずる、かじり、鋼板の破断等を防止して、鋼板に対し、摺動、変形および摩擦に対する抵抗を付与し、鋼板および金型の損傷を防止する作用を有している。

【0132】ポリエチレンは、一般に、数平均分子量が数百から数百万である結晶性熱可塑性樹脂であり、そのガラス転移点は約 -100°C であって常温よりも低く、その融点は $90\sim 140^{\circ}\text{C}$ であって、常温では柔軟な性質を有している。更に、その臨界表面張力は約 30 dyne/cm であり、表面エネルギーが低いので、濡れ性および付着性が低いことから、潤滑作用を有している。しかしながら、本発明のように、亜鉛系もしくはアルミニウム系めっき層の表面上に形成される樹脂皮膜のための試料中に、潤滑剤として含有させる場合には、塗料の分散性および薄膜形成の観点から、その粒径が好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは約 $5\mu\text{m}$ である。このような微粉末ではないポリエチレンでは、初期の効果をj得ることが困難となる。

【0133】ポリエチレン樹脂の融点は、潤滑性に影響を与える。即ち、その融点が高いほど、常温近傍における力学的強度即ち変形抵抗が高く、ポリエチレン樹脂を含有する樹脂皮膜の潤滑性（摺動性）が低下する。従って、本発明において使用する、潤滑剤としてのポリエチレン樹脂の融点は、 130°C 以下、好ましくは $90\sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが必要である。また、製膜性の観点から、ポリエチレン樹脂の数平均分子量は、 5000 以下であることが好ましい。なお、上述した範囲内

の融点、数平均分子量及び粒径を有する2種以上のポリエチレン微粉末を使用してもよい。

【0134】潤滑剤としてのポリエチレン樹脂の含有量は、溶剤系熱硬化性樹脂の固形分 100 質量部に対して、 $1\sim 30$ 質量部の範囲内とすべきである。ポリエチレン樹脂の含有量が、溶剤系熱硬化性樹脂の固形分 100 質量部に対して 1 質量部未満では、潤滑性の向上効果が得られない。一方、 30 質量部を超えると、樹脂皮膜自体の凝集力および強度が低下する結果、プレス成形時に樹脂皮膜の剥離が増加する問題が生ずる。ポリエチレン樹脂のより好ましい含有量は、溶剤系熱硬化性樹脂の固形分 100 質量部に対して、 $5\sim 20$ 質量部の範囲内である。

【0135】塗料（III）中に潤滑剤と共に添加される非クロム系防錆添加剤としては、表面処理組成物（I）と同様のものが挙げられる。効果などは前述の通りである。その中でも、耐食性の観点からは特に、カルシウムをその表面に結合させたカルシウムイオン交換シリカを使用するのが好ましい。

20 【0136】防錆添加剤の含有量は、溶剤系熱硬化性樹脂の固形分 100 質量部に対して、 $3\sim 30$ 質量部の範囲内とすべきである。防錆添加剤の含有量が、溶剤系熱硬化性樹脂の固形分 100 質量部に対して 3 質量部未満では、耐食性の向上効果が得られない。一方、 30 質量部を超えても、より以上の耐食性向上効果が得られないのみならず、樹脂皮膜の凝集力が低下するため、プレス成形時に樹脂皮膜の剥離を増長させる問題が生ずる。防錆添加剤のより好ましい含有量は、溶剤系熱硬化性樹脂の固形分 100 質量部に対して、 $5\sim 20$ 質量部の範囲内である。

【0137】塗料（III）中には、上述した溶剤系熱硬化性樹脂、固形潤滑剤および防錆添加剤のほかに、必要に応じて、他の成分、例えば、顔料、染料などの着色剤、溶剤、界面活性剤、安定剤等を含有させてもよい。

【0138】以上のような表面処理組成物（I）により形成される表面処理皮膜は乾燥膜厚が $0.01\sim 2\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3\sim 0.8\mu\text{m}$ とする。乾燥膜厚が $0.01\mu\text{m}$ 未満では耐食性が不十分であり、一方、 $2\mu\text{m}$ を超えると成形後の外観が悪くなる。また、その上に形成する樹脂皮膜（II）としては、皮膜厚を $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 未満にするとともに、両皮膜の合計が $5\mu\text{m}$ を超えないようにする。合計皮膜厚が $5\mu\text{m}$ を超えた場合には、溶接による接合が困難になる。一方、樹脂皮膜（II）の膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 以下では充分な潤滑性が得られない。

【0139】亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面上に上記表面処理皮膜を形成するには、上述した組成を有する表面処理組成物（I）（処理液）を乾燥皮膜厚が上記範囲となるようにめっき鋼板に塗布し、水洗することなく加熱乾燥させた後、塗料（III）

をさらに塗布し、水洗することなく乾燥させる。

【0140】表面処理組成物(I)/樹脂皮膜(II)をめっき鋼板面に形成する方法としては塗布法、浸漬法、スプレー法のいずれでもよい。塗布処理方法としては、ロールコーター(3ロール方式、2ロール方式など)、スクイズコーター、ダイコーターなどいずれの方法でもよい。また、スクイズコーターなどによる塗布処理、あるいは浸漬処理、スプレー処理の後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。

【0141】表面処理組成物(I)/塗料(III)をコーティングした後は、水洗することなく加熱乾燥を行う。加熱乾燥手段としては、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉などを用いることができる。加熱処理は、表面処理組成物(I)では到達板温で30~300℃、好ましくは、60~250℃の範囲で行うことが適当である。この加熱温度が30℃未満では皮膜中の水分が多量に残り、耐食性が不十分となる。また、300℃を越えると非経済的であるばかりでなく、皮膜に欠陥が生じ耐食性が低下する。また、塗料(III)では

150~270℃の範囲で行うことが適当である。加熱温度が150℃未満では硬化が不十分で耐食性、潤滑性、成形後外観が低下し、270℃を超えると、150℃未満の場合と同様に耐食性、潤滑性、成形後外観が低下する。

【0142】なお、上述した表面処理皮膜はめっき鋼板の片面、両面のいずれに形成してもよく、めっき鋼板表面の皮膜形成の組み合わせとしては、例えば、単層皮膜(表面処理皮膜)/無処理、二層皮膜(表面処理皮膜+有機樹脂皮膜)/無処理、単層皮膜(表面処理皮膜)/二層皮膜(表面処理皮膜+有機樹脂皮膜)/二層皮膜(表面処理皮膜+有機樹脂皮膜)など、任意の形態とすることができる。

【0143】

【実施例】以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0144】本発明の水性エポキシ樹脂分散液の合成方法を以下に示す。

【0145】〔ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂の製造例〕

製造例1

温度計、攪拌機、冷却管を備えたガラス製4つ口フラスコに、数平均分子量4,000のポリエチレングリコール1688gとメチルエチルケトン539gを加え、60℃で攪拌混合し均一透明になった後、トリレンジイソシアネート171gを加え、2時間反応させた後、エポコート834X90(エポキシ樹脂、シェルジャパン社製、エポキシ当量250)1121g、ジエチレングリ

コーリエチルエーテル66g及び1%ジブチルチンジラウレート溶液1.1gを添加しさらに2時間反応させた。その後80℃まで昇温し、3時間反応させてイソシアネート価が0.6以下になったことを確認した。その後90℃まで昇温し、減圧蒸留により固形分濃度が81.7%になるまでメチルエチルケトン除去した。除去後、プロピレングリコールモノメチルエーテル659g、脱イオン水270gを加えて希釈し、固形分濃度76%のポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂溶液A1を得た。

【0146】〔水性エポキシ樹脂分散液の製造〕

製造例2

EP1004(エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量1000)2029gとプロピレングリコールモノブチルエーテル697gを四つ口フラスコに仕込み、110℃まで昇温して1時間で完全にエポキシ樹脂を溶解した。このものに、製造例1で得たポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂溶液A1を1180g及び3-アミノ-1,2,4-トリアゾール(分子量84)311.7g加えて100℃で5時間反応させた後、プロピレングリコールモノブチルエーテル719.6gを加えて樹脂溶液D1を得た。

【0147】該樹脂溶液D1を257.6gにMF-K60X(イソシアネート硬化剤、旭化成工業社製)50g及びScat24(硬化触媒)0.3gを混合しよく攪拌した後、水692.1gを少しずつ滴下、混合攪拌し、水性エポキシ樹脂分散液E1を得た。該水性エポキシ樹脂分散液E1のpHは2.0であった。

【0148】製造例3(ヒドラジンを含有しない水性エポキシ樹脂分散液：耐白錆性低下)EP1004(エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量1000)2029gとプロピレングリコールモノブチルエーテル697gを四つ口フラスコに仕込み、110℃まで昇温して1時間で完全にエポキシ樹脂を溶解した。このものに、製造例1で得たポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂溶液A1を1180g及びプロピレングリコールモノブチルエーテル527.0gを加えて樹脂溶液D2を得た。該樹脂溶液D2を257.6gにMF-K60X(イソシアネート硬化剤、旭化成工業社製)50g及びScat24(硬化触媒)0.3gを混合しよく攪拌した後、水692.1gを少しずつ滴下、混合攪拌し、水性エポキシ樹脂分散液E2を得た。

【0149】〔表面処理組成物(I)の製造〕表面処理組成物(I)用の樹脂組成物として表2に示す水分散性樹脂を用い、これにシランカップリング剤(表3)、リン酸またはヘキサフルオロ金属酸(表4)、水溶性リン酸塩(表5)、非クロム系防錆添加剤(表6)、固形潤滑剤(表7)を適宜配合し、塗料用分散機(サンドグラインダー)を用いて所要時間攪拌し、表面処理組成物(I)を調整した。

【0150】[塗料(III)の製造]さらに、塗料(II)を作製するために、溶剤系熱硬化型樹脂中の水酸基含有ウレタンプレポリマーの材料として、表8に示した成分組成のNo. 1~8のポリオールを準備した。

【0151】以下に、表8のNo. 1ポリオールを使用した水酸基含有ウレタンプレポリマーの製造例について述べる。加熱装置、攪拌機、水分離器および温度計を備えた反応装置に、ポリエステルポリオールとしての芳香族ポリエステルポリオール(AR): 915質量部および脂肪族ポリエステルポリオール(AL): 915質量部を、不活性ガス存在下において仕込み加熱した。上記原料が融解した後、加熱しながら攪拌を開始した。融解した原料が100℃まで昇温した後、その温度で30~60分間保温し次いで脱水した。

【0152】次いで、融解した原料の温度を70℃まで下げ、その温度下において、2価のアルコールとしての1, 4-ブタンジオール: 28質量部、イソシアネート化合物としてのジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート: 313質量部、反応触媒としてのジブチルチンラウリレート: 0.55質量部および溶剤としてのシクロヘキサノン: 94.0質量部を仕込み、70℃の温度で5~10時間反応を継続し、所定の粘度に達したところで、2価のアルコールとしての1, 3-ブタンジオール: 1.0質量部を加えて反応を終了させた。更に、溶剤としてのシクロヘキサノン: 4.150質量部を加え、かくして、不揮発分: 30%、粘度1, 400cpsの水酸基含有ウレタンプレポリマーを調製した。

【0153】更に、表8のNo. 2~8の各種の異なる成分組成、不揮発分および粘度を有するポリオールを使用し、上記と同じ方法によって、本発明において使用される溶剤系熱硬化型樹脂成分である水酸基含有ウレタンプレポリマーを調製した。このようにして、No. 1~8のポリオールの各々を使用してヘキサメチレンジイソシアネード3量体とNCO/OH=1/1の当量比で架橋硬化させた熱硬化型樹脂のガラス転移温度を、表8に併せて示す。

【0154】次いで、No. 1~8のポリオール各々を使用して調製された溶剤系熱硬化型樹脂のうちの、ガラス転移温度が異なる2種を、表9に示したように組み合わせて、本発明において使用される9種類の溶剤系熱硬化型樹脂A~Iを調製した。比較のために、表9に、本発明の範囲外の樹脂J~Mを併せて示す。一方、表10に示した成分組成の6種類の固形潤滑剤a~fを準備した。

【0155】[表面処理鋼板の製造]冷延鋼板をベースとした家電、建材、自動車部品用の表面処理鋼板である、表1に示すめっき鋼板を処理原板として用いた(表1参照)。なお、鋼板の板厚は、0.8mmのものを採用した。このめっき鋼板の表面をアルカリ脱脂処理、水洗乾燥した後、所定の上記表面処理組成物(I)をロー

ルコーターにより塗布し、水洗することなく誘導加熱装置により到達板温度が各種温度で加熱乾燥した。皮膜の膜厚は、表面処理組成物の固形分(加熱残分)、または塗布条件(ロールの圧下力、回転速度など)により調整した。

【0156】さらにその上層に、表9に示した溶剤系熱硬化型樹脂A~I(本発明の範囲内)もしくはJ~M(本発明の範囲外)、表10に示した潤滑剤a~f、及び防錆添加剤としてのシリカからなる塗料を、ロールコーターにより塗布し、次いで水洗することなく誘導加熱装置により板温度が230℃になるまで加熱乾燥した。また表面処理組成物(I)を塗布乾燥することを得られた表面処理鋼板にプレス油を2g/m²塗布したのもも作製した。このようにして作製した表面処理鋼板の皮膜組成、および品質性能(潤滑性、成形後の外観性、成形後の耐食性)の各試験を行った結果を表11~20に示す。なお、品質性能の評価は、以下のように行った。

【0157】(1)潤滑性

図1に概略正面図で示す試験機を使用した。試験機は、図1に示すように、箱状の枠2の側面2aに固定されたフラット面を有する雌ダイス1と、雌ダイス1と向き合った、所定高さの実質的に水平な突条3を有する雄ダイス4と、雄ダイス4を指示し、そして、雄ダイス4を雌ダイス1に向けて水平移動させるための、枠2の他側面2bに固定された油圧シリンダ5とからなっている。雄ダイス4は、油圧シリンダ5のロッド5aに、ロードセル6を介して固定されている。なお、雄ダイス4の突条3の幅は10mmであり、その先端の長さは1mmである。

【0158】本発明鋼板および比較用鋼板から切り出された試験片を、雌ダイス1と雄ダイス4との間の間隙に垂直に挿入し、油圧シリンダ5を動作させて、雌ダイス1と雄ダイス4とにより試験片7を500N(5.0×10⁷Pa)の圧力で押しつけた。次いで、試験片7を矢印に示すように、100mm/分の速度で情報に引き抜き、そのときの動摩擦係数を調べ、これによって潤滑性を評価した。なお、試験は、常温(20℃)の試験片のほか、実際のプレス作業時の板温上昇を考慮して、150℃の温度の高温試験片についても行った。

【0159】

○: 動摩擦係数0.1未満

△: 動摩擦係数0.1以上0.2未満

×: 動摩擦係数0.2以上。

【0160】(2)プレス成形性円板上の試験片を、ポンチ径: 50mm、ダイス径: 51.91mm、しわ押さえ力: 1トンの条件でカップ状に成形したときの限界絞り比を調べ、これによってプレス成形性を評価した。

【0161】

○: 限界絞り比2.30以上

△：限界絞り比2.20以上2.30未満

×：限界絞り比2.20未満。

【0162】(3) 成形後の外観性

図2に概略正面図で示す試験機を使用した。試験機は、図2に示すように、箱状の枠2の側2aに固定された、所定高さの実質的に水平な突条8を有する雄ダイス9と、雄ダイス9の突条8と向き合った所定深さの溝10を有する雌ダイス11と、雌ダイス11を指示し、そして、雌ダイス11を雌ダイス9の突条8に向けて水平に移動させるための、枠2の他側2bに固定された油圧シリンダ5とからなっている。雌ダイス11は、油圧シリンダ5のロッド5aに、ロードセル6を介して固定されている。なお、雄ダイス9の突条8の幅は30mmであり、突条8の先端の半径は0.25mmである。

【0163】本発明鋼板および比較用鋼板から切り出された試験片を、雄ダイス9と雌ダイス11との間の間隙に垂直に挿入し、油圧シリンダ5を作動させて、雄ダイス9と雌ダイス11とにより試験片7を500N(5.0×10⁷Pa)の圧力で押しつけた。次いで、試験片7を矢印に示すように、100mm/分の速度で上方に引き抜き、そのときの試験片の外観を目視によって調べ、傷つき程度および黒化程度を評価した。評価基準は、次の通りである。

【0164】

*◎：全面にわたって殆ど変化なく、外観が均一

○：傷つきおよび黒化が少し発生し、外観が多少不均一

△：局部的に傷つきおよび黒化が発生し、外観が明らかに不均一

×：コーナー部を中心に傷つきおよび黒化が激しく発生。

【0165】(4) 成形後の耐食性

図2に概略正面図で示した試験機を使用し、本発明鋼板および比較用鋼板から切り出された試験片を、前述したと同様の方法によって、雄ダイス9と雌ダイス11とにより押しつけ次いで上方に引き抜いた。このようにして引き抜かれた試験片の端縁部を、タールエポキシ塗料によってシールした後、JIS Z 2371に基づく塩水噴霧試験を240時間施して白錆の発生率を調べ、これによって成形後の耐食性を評価した。評価基準は、次の通りである。

【0166】

◎：白錆面積率5%未満

○：白錆面積率5%以上、10%未満

○-：白錆面積率10%以上、25%未満

△：白錆面積率25%以上、50%未満

×：白錆面積率50%以上、100%以下

【表1】

表1

No.	めっき鋼板	付着量(g/m ²)
1	電気亜鉛めっき鋼板	20
2	熔融亜鉛めっき鋼板	60
3	合金化熔融亜鉛めっき鋼板 (Fe10mass%)	60
4	Zn-Ni 合金めっき鋼板 (Ni12mass%)	20
5	Zn-Co 合金めっき鋼板 (Co0.5mass%)	20
6	Zn-Cr 合金めっき鋼板 (Cr12mass%)	20
7	熔融 Zn-Al 合金めっき鋼板 (Al55mass%)	90
8	熔融 Zn-5mass%Al-0.5mass%Mg 合金めっき鋼板	90
9	電気 Zn-SiO ₂ 分散めっき鋼板	20
10	熔融アルミニウムめっき鋼板 (Al-Si 合金:Si6%)	60
11	電気 Al-Mn 合金めっき (Mn30%)	40
12	電気アルミニウムめっき	40
13	Zn-Al-Mg 合金めっき鋼板 (Al6mass%, Mg3mass%)	120
14	熔融 Zn-Mg 合金めっき (Mg0.5%)	150

【0167】

※ ※【表2】

表2

No.	水性エポキシ樹脂分散液
1	製造例2の水性エポキシ樹脂分散液 E1
2	製造例3の水性エポキシ樹脂分散液 E2

【0168】

★ ★【表3】

表3

No.	シランカップリング剤種	製品名
1	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	信越化学社製 KBE-903
2	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	信越化学社製 KBM-903
3	N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン	信越化学社製 KBM-602
4	N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	信越化学社製 KBM-603
5	N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメエキシシラン	信越化学社製 KBE-603
6	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	信越化学社製 KBM-403
7	γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン	信越化学社製 KBE-402
8	γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン	信越化学社製 KBE-403

【0169】

* * 【表4】

表4

No.	
1	リン酸
2	ヘキサフルオロけい酸(ケイフッ酸): H_2SiF_6
3	ヘキサフルオロチタン酸: H_2TiF_6
4	ヘキサフルオロジルゴン酸: H_2ZrF_6

【0170】

※ ※ 【表5】

表5

No.	水溶性リン酸化合物	[カチオン]/[P_2O_5] (モル比)
1	リン酸 Al	0.90
2	リン酸 Mn	0.76
3	リン酸 Mg	0.97
4	リン酸 Ni	0.82

【0171】

★ ★ 【表6】

表6

No.	無機微粒子
1	カルシウムイオン交換シリカ
2	コロイダルシリカ
3	ヒュームドシリカ
4	トリポリリン酸ニ水素アルミニウム
5	リンモリブデン酸アルミニウム
6	テトラエチルチウラムジスルフィド

【0172】

☆ ☆ 【表7】

表7

No.	種類	品名
1	ポリエチレンワックス	日本精鉱(株)製 LUVAX1151

【0173】

◆ ◆ 【表8】

表8

	含有量(質量部)							
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
芳香族ポリエステル(AR)	915	1255	915	1255	1830	2510	1830	2510
脂肪族ポリエステル(AL)	915	1255	915	1255	-	-	-	-
シクロヘキサノン	940	1200	920	1200	940	1200	920	1200
1,4-ブタンジオール	28	-	28	-	28	-	28	-
ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート	313	313	-	-	313	313	-	-
イソホロンジイソシアネート	-	-	278	278	-	-	278	278
ジブチルチンラウリレート	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
1,3-ブタンジオール	10	10	10	10	10	10	10	10
シクロヘキサノン	4150	5400	4100	5300	4150	5400	4100	6300
不揮発分(%)	30	30	30	30	30	30	30	30
粘度(cps)	1400	270	630	320	250	1290	220	550
ガラス転移温度(°C)	14	22	17	25	64	83	73	87

【0174】

* * 【表9】

表9

	樹脂およびその組合せ	配合比
A	No. 1 + No. 5	8 : 2
B	No. 1 + No. 6	8 : 2
C	No. 1 + No. 7	8 : 2
D	No. 1 + No. 8	8 : 2
E	No. 2 + No. 8	8 : 2
F	No. 3 + No. 8	8 : 2
G	No. 4 + No. 8	8 : 2
H	No. 1 + No. 8	9 : 1
I	No. 1 + No. 8	1 : 9
J	アミノ樹脂硬化ビスフェノールA型エポキシ	-
K	アクリルエマルジョン	-
L	No. 1	-
M	No. 8	-

【0175】

※ ※ 【表10】

表10

	固形潤滑剤	融点(°C)	分子量
a	ポリエチレン樹脂	105	1600
b	ポリエチレン樹脂	115	3000
c	ポリエチレン樹脂	133	10000
d	飽和炭化水素化合物	58	-
e	ポリ四フッ化エチレン	325	-
f	二硫化モリブデン	-	-

【0176】

★ ★ 【表11】

表11

下層																	
実施例/ 比較例	No.	めっき 種類 表1	水分散性樹脂		シリラン カップリング剤		リン酸ヘキサ フルオロ金属酸		水溶性リン酸塩		非クロム系防錆 系加剤		潤滑剤		付着量 (μm)	焼付け 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	
			種類 表2	質量部	種類 表3	質量部	種類 表4	質量部	種類 表5	質量部	種類 表6	質量部	種類 表7	質量部			
比較例	1	1	—	—	1	25	1	40	—	—	—	—	—	—	0.5	140	
比較例	2	1	1	100	—	—	1	40	—	—	—	—	—	—	0.5	140	
実施例	3	1	1	100	1	5	1	40	—	—	—	—	—	—	0.5	140	
実施例	4	1	1	100	1	25	1	40	—	—	—	—	—	—	0.5	140	
実施例	5	1	1	100	1	50	1	40	—	—	—	—	—	—	0.5	140	
実施例	6	1	1	100	1	100	1	40	—	—	—	—	—	—	0.5	140	
実施例	7	1	1	100	1	300	1	40	—	—	—	—	—	—	0.5	140	
比較例	8	1	1	100	1	25	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	140	
実施例	9	1	1	100	1	25	1	1	—	—	—	—	—	—	0.5	140	
実施例	10	1	1	100	1	25	1	5	—	—	—	—	—	—	0.5	140	
実施例	11	1	1	100	1	25	1	20	—	—	—	—	—	—	0.5	140	
実施例	12	1	1	100	1	25	1	40	—	—	—	—	—	—	0.5	140	
実施例	13	1	1	100	1	25	1	100	—	—	—	—	—	—	0.5	140	
実施例	14	1	1	100	1	25	1	40	1	0.5	—	—	—	—	0.5	140	
実施例	15	1	1	100	1	25	1	40	1	5	—	—	—	—	0.5	140	
実施例	16	1	1	100	1	25	1	40	1	10	—	—	—	—	0.5	140	
実施例	17	1	1	100	1	25	1	40	1	30	—	—	—	—	0.5	140	
実施例	18	1	1	100	1	25	1	40	1	50	—	—	—	—	0.5	140	
実施例	19	1	1	100	1	25	1	40	1	80	—	—	—	—	0.5	140	
実施例	20	1	1	100	1	25	1	40	1	0	1	0.5	—	—	0.5	140	
実施例	21	1	1	100	1	25	1	40	1	0	1	10	—	—	0.5	140	
実施例	22	1	1	100	1	25	1	40	1	0	1	30	—	—	0.5	140	
実施例	23	1	1	100	1	25	1	40	1	0	1	70	—	—	0.5	140	

【0177】

* * 【表12】

表12

実施例/ 比較例	No.	樹脂				防錆材料			通湿性			性能	
		種類		含有量 (質量部)		種類	含有量	付着量 (μm)	20℃	150℃	プレス 成形性	成形後 外観	成形後 耐食性
比較例	1	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	x
比較例	2	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	x
実施例	3	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○
実施例	4	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	5	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	6	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○
実施例	7	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
比較例	8	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	9	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○
実施例	10	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	11	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	12	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	13	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	△
実施例	14	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	15	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	16	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	17	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	18	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○
実施例	19	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	△
実施例	20	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	21	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎
実施例	22	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○
実施例	23	A	a	10	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎

【0178】

* * 【表13】

実施例/ 比較例	No.	めっき 種類 表1	水分散性樹脂		シリコン カップリング剤		リン酸orヘキサ フルオロ金属酸		水溶性リン酸塩		非クロム系防錆 添加剤		潤滑剤		付着量 (μm)	焼付け 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
			種類 表2	質量部 表3	種類 表4	質量部 表5	種類 表6	質量部 表7	種類 表8	質量部 表9	種類 表10	質量部 表11	種類 表12	質量部 表13		
実施例	24	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	0.5	—	—	0.5	140
実施例	25	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	26	1	1	100	1	25	1	40	1	10	1	10	—	—	0.5	140
実施例	27	1	1	100	1	25	1	40	1	10	1	30	—	—	0.5	140
実施例	28	1	1	100	1	25	1	40	1	50	1	0.5	—	—	0.5	140
実施例	29	1	1	100	1	25	1	40	1	50	1	30	—	—	0.5	140
実施例	30	1	1	100	1	25	1	40	1	100	1	50	—	—	0.5	140
実施例	31	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	1	0.5	140
比較例	35	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.005	140
実施例	36	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.01	140
実施例	37	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.1	140
実施例	38	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	39	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	2.0	140
比較例	40	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	5.0	140
比較例	42	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	25
実施例	43	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	50
実施例	44	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	100
実施例	45	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	200
実施例	46	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	250
実施例	47	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	300
比較例	48	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	350
実施例	49	2	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	50	3	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140

表13

【0179】

* * 【表1.4】

表14

実施例/ 比較例	No.	上層					性能		
		樹脂	潤滑剤		防錆顔料		付着量 (μm)	潤滑性	
			種類	含有量 (質量部)	種類	含有量		20℃	150℃
実施例	24	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	25	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	26	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	27	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	28	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	29	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	30	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	31	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
比較例	35	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	36	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	37	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	38	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	39	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
比較例	40	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
比較例	42	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	43	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	44	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	45	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	46	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	47	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
比較例	48	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	49	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	50	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○

性能												
上層												成形後 耐食性
実施例/ 比較例	No.	樹脂	潤滑剤		防錆顔料		付着量 (μm)	潤滑性		プレス 成形性	成形後 外観	
			種類	含有量 (質量部)	種類	含有量		20℃	150℃			
実施例	24	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○
実施例	25	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○
実施例	26	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○
実施例	27	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○
実施例	28	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○
実施例	29	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○
実施例	30	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	△
実施例	31	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○
比較例	35	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	×
実施例	36	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○
実施例	37	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○
実施例	38	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○
実施例	39	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○
比較例	40	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	△	○
比較例	42	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	×
実施例	43	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○
実施例	44	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○
実施例	45	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○
実施例	46	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○
実施例	47	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○
比較例	48	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	△
実施例	49	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○
実施例	50	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○

表 15

	実施例/ 比較例	No.	めっき 種類 表 1	水分散性樹脂		シリラン カップリング剤		リン酸 α -ヘキサ フルオロ金属酸		水溶性リン酸塩		非クロム系防錆 系添加剤		潤滑剤		付着量 (μm)	焼付け 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
				種類 表 2	質量部	種類 表 3	質量部	種類 表 4	質量部	種類 表 5	質量部	種類 表 6	質量部	種類 表 7	質量部		
実施例	51	4	1	100	1	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	52	5	1	100	1	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	53	6	1	100	1	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	54	7	1	100	1	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	55	8	1	100	1	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	56	9	1	100	1	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	57	10	1	100	1	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	58	11	1	100	1	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	59	12	1	100	1	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	60	13	1	100	1	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	61	14	1	100	1	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
比較例	65	1	2	100	1	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	66	1	1	100	2	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	67	1	1	100	3	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	68	1	1	100	4	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	69	1	1	100	5	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	70	1	1	100	6	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	71	1	1	100	7	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	72	1	1	100	8	25	1	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140
実施例	73	1	1	100	1	25	2	40	1	5	5	1	10	—	—	0.5	140

【0181】

* * 【表16】

55

56

表 16

実施例/ 比較例	No.	上層					性能		
		樹脂	潤滑剤		防錆材料		付着量 (μm)	潤滑性	
			種類	含有量 (質量部)	種類	含有量		20℃	150℃
実施例	51	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	52	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	53	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	54	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	55	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	56	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	57	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	58	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	59	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	60	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	61	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
比較例	65	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	66	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	67	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	68	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	69	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	70	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	71	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	72	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○
実施例	73	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○

【0182】

* * 【表17】

表17

	実施例/比較例	No.	めっき	水分散性樹脂		シランカップリング剤		リン酸αヘキサフルオロ金属酸		水性性リン酸塩		非クロム系防錆剤		潤滑剤		付着量 (μm)	焼付け 温度 (°C)
				種類 表2	質量部	種類 表3	質量部	種類 表4	質量部	種類 表5	質量部	種類 表6	質量部	種類 表7	質量部		
	実施例	74	1	1	100	1	25	3	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	75	1	1	100	1	25	4	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	76	1	1	100	1	25	1	40	2	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	77	1	1	100	1	25	1	40	3	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	78	1	1	100	1	25	1	40	4	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	79	1	1	100	1	25	1	40	1	5	2	10	—	—	0.5	140
	実施例	80	1	1	100	1	25	1	40	1	5	3	10	—	—	0.5	140
	実施例	81	1	1	100	1	25	1	40	1	5	4	10	—	—	0.5	140
	実施例	82	1	1	100	1	25	1	40	1	5	5	10	—	—	0.5	140
	実施例	83	1	1	100	1	25	1	40	1	5	6	10	—	—	0.5	140
	実施例	86	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	87	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	88	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	89	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	90	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	91	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	92	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	93	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	94	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	95	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	96	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	97	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140

【0183】

* * 【表18】

表 18

実施例/ 比較例		No.	上層						性能				
			樹脂	潤滑剤		防錆材料		付着量 (μm)	潤滑性		プレス 成形性	成形後 外観	成形後 耐食性
				種類	含有量 (質量部)	種類	含有量		20℃	150℃			
実施例	74	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	75	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○	
実施例	76	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	77	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○	
実施例	78	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	79	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○	
実施例	80	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○	
実施例	81	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	82	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	○	
実施例	83	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	86	A	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	87	B	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○	
実施例	88	C	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	89	D	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○	
実施例	90	E	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	○	○	
実施例	91	F	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	92	G	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	93	H	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	94	I	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	95	A	b	10	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	96	A	a	5	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	
実施例	97	A	a	30	シリカ	10	1.5	○	○	○	◎	◎	

【0184】

* * 【表19】

61

62

表 19

	実施例/比較例	No.	めっき 種類 表1	水分散性樹脂		シラン カップリング剤		リン酸 α -ヘキサ フルオロ金属線		水溶性リン酸塩		非クロム系防錆 系添加剤		潤滑剤		付着量 (μm)	焼付け 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
				種類 2	質量部	種類 表3	質量部	種類 表4	質量部	種類 表5	質量部	種類 表6	質量部	種類 表7	質量部		
	実施例	98	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	99	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	100	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	実施例	101	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	比較例	102	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	比較例	103	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	比較例	104	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	比較例	105	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	比較例	106	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	比較例	107	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	40	0.5	140
	比較例	108	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	40	0.5	140
	比較例	109	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	比較例	110	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	比較例	111	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	比較例	112	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	比較例	113	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	比較例	114	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	比較例	115	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140
	比較例	116	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	—	0.5	140

【0185】

* * 【表20】

表 20

実施例/比較例		No.	上層				性能						
			樹脂	潤滑剤		防錆材料		付着量 (μm)	潤滑性		プレス 成形性	成形後 外観	成形後 耐食性
				種類	含有量 (質量部)	種類	含有量		20℃	150℃			
実施例	比較例	98	A	a	10	シリカ	5	1.5	○	○	○	◎	
実施例	比較例	99	A	a	10	シリカ	20	1.5	○	○	◎	◎	
実施例	比較例	100	A	a	10	シリカ	10	0.5	○	○	◎	○	
実施例	比較例	101	A	a	10	シリカ	10	4.5	○	○	◎	◎	
比較例	比較例	102	J	a	10	シリカ	10	1.5	△	△	◎	◎	
比較例	比較例	103	K	a	10	シリカ	10	1.5	△	△	◎	◎	
比較例	比較例	104	L	a	10	シリカ	10	1.5	○	○	◎	◎	
比較例	比較例	105	M	a	10	シリカ	10	1.5	△	○	◎	◎	
比較例	比較例	106	プレス油						△	△	△	×	×
比較例	比較例	107	なし						×	×	×	×	×
比較例	比較例	108	A	c	10	シリカ	10	1.5	△	△	△	△	△
比較例	比較例	109	A	d	10	シリカ	10	1.5	○	△	○	△	○
比較例	比較例	110	A	e	10	シリカ	10	1.5	△	△	△	○	○
比較例	比較例	111	A	f	10	シリカ	10	1.5	×	△	×	×	×
比較例	比較例	112	A	a	0.5	シリカ	10	1.5	△	△	△	△	△
比較例	比較例	113	A	a	50	シリカ	10	1.5	△	△	○	△	△
比較例	比較例	114	A	a	10	シリカ	2	1.5	○	○	○	◎	△
比較例	比較例	115	A	a	10	シリカ	40	1.5	△	△	△	△	△
比較例	比較例	116	A	a	10	シリカ	10	0.05	△	△	△	×	×

【図面の簡単な説明】

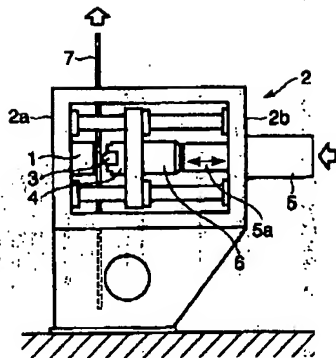
【図1】 試験片の潤滑性を評価するための試験機の概略正面図。

【図2】 試験片の成形後の外観性および成形後の耐食性を評価するための概略正面図。

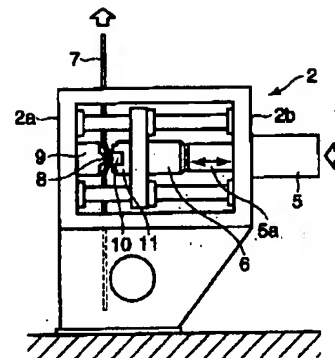
* 【符号の説明】

1…雌ダイス、2…棒、3…突条、4…雄ダイス、5…油圧シリンダ、6…ロードセル、7…試験片、8…突条、9…雄ダイス、10…溝、11…雌ダイス

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 河田 章
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 岡井 和久
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 松崎 晃
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 吉見 直人
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 窪田 隆広
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 山下 正明
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

Fターム(参考) 4D075 CA02 CA03 CA06 CA09 CA33
DA06 DB05 DB07 DC10 EB33
EB42

4K026 AA02 AA07 AA09 AA13 AA22
BA03 BA12 BB04 BB06 BB08
CA13 CA18 CA23 CA26 CA27
CA28 CA29 CA37 DA02 DA11
DA15 DA16 EA08 EA13 EB07
EB11

4K044 AA02 AA06 AA16 BA02 BA04
BA06 BA10 BA14 BA17 BA19
BA20 BB03 BB04 BC01 BC02
BC03 CA04 CA11 CA16 CA18
CA53 CA62